

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002年4月4日 (04.04.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/26351 A1

(51) 国際特許分類⁷: B01D 39/14, F01N 3/02,
B01J 35/04, 23/42, B01D 53/94, 46/00

(OHNO, Kazushige) [JP/JP]. 田岡 紀之 (TAOKA, Noriyuki) [JP/JP]; 〒501-0695 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1の1 イビデン株式会社 大垣北工場内 Gifu (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/08649

(22) 国際出願日: 2001年10月1日 (01.10.2001)

(74) 代理人: 小川 順三, 外(OGAWA, Junzo et al.); 〒104-0061 東京都中央区銀座2丁目8番9号 木挽館銀座ビル Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国 (国内): JP, US, ZA.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(30) 優先権データ:
特願2000-299962 2000年9月29日 (29.09.2000) JP
特願2001-48401 2001年2月23日 (23.02.2001) JP

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): イビデン株式会社 (IBIDEN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒503-8604 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地 Gifu (JP).

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受理の際には再公開される。

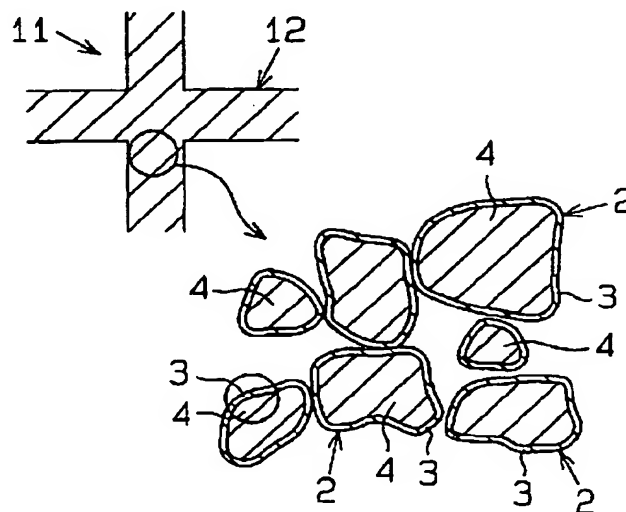
(72) 発明者; および

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大野一茂

(54) Title: CATALYST-CARRYING FILTER

(54) 発明の名称: 触媒担持フィルタ



(57) Abstract: A catalyst-carrying filter (10) which comprises a ceramic carrier (4) being made of SiC and having an average pore diameter of 10 to 250 μ m and a porosity of 40 to 80 % and, formed thereon, a coating catalyst layer (2) comprising a catalyst, an auxiliary catalyst and a supporting material. The catalyst-carrying filter exhibits a reduced pressure loss.

[続葉有]

WO 02/26351 A1



(57) 要約:

圧力損失の低減された触媒担持フィルタ。触媒担持フィルタ（１０）は、触媒層（２）によって被覆されたＳｉＣ製のセラミック担体（４）により形成される。セラミック担体の平均気孔径は１０～２５０μｍであり、セラミック担体の気孔率は４０～８０％である。触媒層は触媒、助触媒及びサポート材を含む。

明細書

触媒担持フィルタ

技術分野

本発明は、エンジンの排気ガスを浄化する触媒担持フィルタに関する。詳しくは、排気ガス中に含まれる一酸化炭素（CO）や炭化水素（HC）の酸化除去、及び窒素酸化物（NO_x）の還元を効率よく行うことができる触媒担持フィルタに関する。

背景技術

従来、自動車の排気ガス浄化用触媒担持フィルタとして、例えば、ディーゼルエンジンの排気ガスを浄化するものがある。図17（a）及び図17（b）に示すような排気ガス通路となる各セル101を、耐熱性及び熱伝導性に優れた多孔質炭化珪素焼結体にてハニカム状に形成し、かつそれらのセル101を交互に目封じした触媒担持フィルタ100が用いられている。そして、この触媒担持フィルタ100をディーゼルエンジンの排気側に接続し、このフィルタ100内に堆積したパティキュレート（PM：粒子状物質）やHC、CO等を酸化分解する形式としたものが普通である。このように酸化分解することで、フィルタの存在による圧力損失を低減し、エンジンに対して負荷をかけずに、エンジン停止を引き起こさずに排気ガスを浄化することが出来る。

このような触媒担持フィルタ100としては、特開平5-23512号公報に開示されている。すなわち、水銀圧入法によって測定される気孔径の平均値が1μmから15μmの範囲内で、その気孔径を常用対数で表した気孔径分布の標準偏差が0.20以下であるフィルタが紹介されている。

このフィルタを使用すると高い捕集効率を得ることが出来る。しかし、ススの燃焼反応性を上げるために、触媒量を増すと、ススを長時間捕集した場合に、圧力損失が予想以上に高くなってしまうことが判明した。

発明の開示

本発明は、このような従来の技術に存在する問題点に着目してなされたものである。その目的は、排気ガスの圧力損失が小さい触媒担持フィルタを提供することにある。又、排気ガス中に含まれるパティキュレートの捕集効率を高めることが可能な触媒担持フィルタを提供することにある。

上記の課題を解決するために、本発明者らは鋭意研究した結果、圧力損失が、気孔径、気孔率により影響を受けること、しかも気孔径、気孔率を大きくしても触媒コートが施されている場合は、圧力損失が逆に大きくなってしまいうという全く予期しない現象を知見するに至った。

請求項 1 又は 2 に記載の発明では、排気ガスを浄化する触媒担持フィルタにおいて、平均気孔径が $10 \sim 250 \mu m$ であり、かつ気孔率が $40 \sim 80\%$ 又は $40 \sim 70\%$ であるセラミック担体の粒子上に、触媒、助触媒及びサポート材からなる触媒コート層を形成したことを要旨とする。

なお、前記セラミック担体の粒子上に触媒コートが施されるとは、セラミック粒子が焼結して三次元網目構造（セラミック担体）を構成し、その三次元網目構造を 2 次元断面で切断したときに、セラミック担体を構成している粒子間の接合部分を除いた粒子の周りに触媒コートが形成されることをいう。

請求項 3 に記載の発明では、請求項 1 又は 2 に記載の触媒担持フィルタにおいて、前記触媒は、貴金属元素、元素周期表 VI a 族の元素、及び元素周期表 VIII 族の元素の中から選ばれる元素を含むことを要旨とする。

請求項 4 に記載の発明では、請求項 1 ～ 3 に記載の触媒担持フィルタにおいて、前記助触媒は、セリウム、ランタン、バリウム及びカルシウムの中から選ばれる少なくとも 1 つの単体又は化合物からなることを要旨とする。

請求項 5 に記載の発明では、請求項 1 ～ 4 のうちいずれかに記載の触媒担持フィルタにおいて、前記サポート材は、アルミナ、ジルコニア、チタニア、シリカの中から選ばれる少なくとも 1 つを含むことを要旨とする。

請求項 6 に記載の発明では、請求項 1 ～ 5 のうちいずれかに触媒担持フィルタにおいて、前記セラミック担体は、炭化珪素、窒化珪素、コーディエライト、ム

ライト、サイアロン、シリカ及びリン酸ジルコニウムのいずれかであることを要旨とする。

請求項7に記載の発明では、請求項1～6のうちいずれかに触媒担持フィルタにおいて、前記セラミック担体は、セル壁により区画されている複数の貫通孔を有するハニカム構造であることを要旨とする。

請求項8に記載の発明では、請求項7に記載の触媒担持フィルタにおいて、前記セラミック担体は、その両端部が封止体によって市松模様交互に目封止されていることを要旨とする。

請求項9に記載の発明では、請求項1～8のいずれかに記載の触媒担持フィルタにおいて、前記平均気孔径は水銀圧入法によって測定され、前記気孔径を常用対数で表した場合の気孔径分布の標準偏差(SD1)が0.40以下であることを要旨とする。

請求項10に記載の発明では、請求項1～9のいずれかに記載の触媒担持フィルタにおいて、前記平均気孔径は水銀圧入法によって測定され、前記気孔径を常用対数で表した場合の気孔径分布の標準偏差(SD1)が0.20以下であることを要旨とする。

以下、本発明の作用について説明する。

請求項1、2に記載の発明によれば、セラミック担体を構成する粒子表面に触媒コート層が形成されている。平均気孔径が $10\mu\text{m}$ 未満であると、触媒コート層により気孔径が小さくなる作用によって、圧力損失が著しく増加する。また、平均気孔径を大きくしていくと、触媒コート層による圧力損失の増加が抑制される。しかし、ススを捕集すると、気孔径が $250\mu\text{m}$ を超えた場合、気孔径が大きくなりすぎて、セラミック担体表面に積層したススが、この大きな気孔からセラミック壁の内部に入り込んでしまい、ガスの流通部分を埋めてしまうため、気孔径を大きくしているにも関わらず、逆に圧力損失が増加してしまうと考えられる。又、気孔率が40%未満であると、触媒コート層によって、ガス流通部分が埋められてしまうため、圧力損失が大きくなる。一方、70%を超えると、触媒コート層が厚くつき易くなる反面、剥離が生じやすくなって、剥離した触媒コー

ト層が気孔内に堆積して圧力損失が増加してしまう。80%を越えるとさらに高くなり、実用性がない。

また、特開平5-23512号のように、触媒をセラミック担体の内壁表面に付与する(図18)と、ススを長時間捕集した場合、表面にススの堆積層が形成されてしまい、圧力損失が大きくなってしまう。

ところが、本発明によると、長時間ススを捕集した場合でも圧力損失が大きくなりえないため、長時間使用することができ、実用性に優れているのである。

請求項3に記載の発明によれば、被毒劣化(鉛被毒、燐被毒、硫黄被毒)を少なくできるとともに熱劣化も小さくできるので、触媒担持フィルタの耐久性を向上できる。

請求項4に記載の発明によれば、セリウム、ランタン、バリウム及びカルシウムの中から選ばれる少なくとも1つの単体又は化合物からなる助触媒が使用される。そのため、触媒の耐久性を向上することができる。

請求項5に記載の発明によると、アルミナ、ジルコニア、チタニア及びシリカの中から選ばれる少なくとも1つからなる。そのため、触媒の活性を妨げる硫黄成分がセラミック担体から離脱するのを促進することが可能になる。特に、触媒担持フィルタをディーゼルエンジンの排気ガスを浄化するものに使用する場合に、燃料中に硫黄成分が多く含まれているため、これらの酸化物をセラミック担体に使用することは有効である。

請求項6に記載の発明によれば、セラミック担体は、炭化珪素、窒化珪素、コーディエライト、ムライト、サイアロン、シリカ、リン酸ジルコニウムのいずれかであるため、耐熱性及び熱伝導性に優れた触媒担持フィルタとすることができる。

請求項7に記載の発明によれば、セラミック担体は、ハニカム構造となっているため、排気ガスを触媒に接触させることのできる接触面積が大きくなる。よって、浄化性能を向上することができる。

請求項8に記載の発明によれば、セラミック担体は、その両端部が封止体によって市松模様交互に目封止されているため、セラミック担体の一端から侵入し

た排気ガスは、他端から抜け出るまでの間に、セル壁を必ず通過する。従って、浄化性能をいっそう向上することができる。

請求項 9、10 に記載の発明によると、気孔径分布の標準偏差が 0.40 を越える場合、すなわち、気孔径が限られた狭い範囲内に分布しておらず大きさがばらついている所に触媒をコートすると、気孔の粗い部分よりも細かい部分に、触媒を担持するスラリーが毛管現象によって集まりやすくなる。そのため、よりいっそう気孔径の差が生じる。そのため、触媒コート層によってフィルタ壁内のガスの流入路が不均一化して、気孔の大きいところにススが通りやすくなる。そのため、捕集効率が悪化する。

さらに、気孔径分布の標準偏差は 0.05 ~ 0.40 が望ましい。セラミック粒子に触媒コートした場合の強度が最も高いからである（図 19 (c)）。

標準偏差が 0.05 未満では、気孔径が揃いすぎており、クラックが進展しやすく、破壊強度が低下する。一方、標準偏差 0.40 を越えると大きな気孔をもつため、破壊強度が著しく低下してしまう。

なお、このような破壊強度と気孔径分布の関係は、セラミック粒子に触媒をコートした場合に、生じる特有の問題である。

触媒を単にセラミック担体の壁表面にコートさせた場合には、このような問題は生じない。

しかし、セラミック粒子に触媒層を形成した場合には、300℃程度に昇温すると、触媒金属やアルミナなどの触媒コート層と触媒担体であるセラミックとの熱膨張率の差が大きいため、触媒コート層が、熱膨張して粒子間を押し広げてクラックを発生させてしまうと考えられる。このため、気孔径の分布が揃っている場合には、使用中にフィルタの温度が上がることで、クラックが進展してしまい、強度低下が生じる。また、気孔分布が大きければ、気孔径の大きな部分で強度低下が著しくなり、やはり強度が低下してしまう。従って、セラミック粒子に触媒層を形成する場合に、気孔径の標準偏差によって強度差が生じてしまう。

図面の簡単な説明

図 1 は本発明の一実施形態における触媒担体の略線図。

図 2 は触媒担体の一部分を示す拡大斜視図。

図 3 は一実施形態のアルミナ薄膜の概念図。

図 4 は圧力損失特性の説明図。

図 5 は触媒担体の SiC 粒子構造を示す図。

図 6 (a) は気孔径が小さいことによって表層にススが捕集されたことを示した図。図 6 (b) は気孔径が程良く深層にススが捕集されたことを示した図。図 6 (c) は気孔径が大きく内面にススがブリッジされたことを示した図。図 6 (d) は気孔率が低く触媒コート層が表層にあることを示した図。図 6 (e) は気孔率が高く触媒コート層が剥がれて気孔に積層したことを示した図。図 6 (f) は気孔径がばらつき触媒が凝集していることを示した図。図 6 (g) は気孔径がばらつかず触媒が均等に分散していることを示した図。

図 7 は試験例 1 における耐熱性の比較説明図。

図 8 は試験例 2 における圧力損失特性の比較説明図。

図 9 は試験例 2 におけるアルミナ薄膜と触媒の耐熱性の比較説明図。

図 10 は試験例 2 におけるすす燃焼特性の比較説明図。

図 11 は試験例 2 における THC、CO 浄化特性の比較説明図。

図 12 は CeO₂ 添加による酸化速度向上のメカニズムを説明する模式図。

図 13 は DPF の再生特性に影響するすすの酸化特性の比較グラフ。

図 14 は DPF の再生特性に影響する再生（燃焼）速度の比較グラフ。

図 15 は DPF の再生率の比較グラフ。

図 16 は実施例及び比較例のフィルタの気孔径分布状態を示すグラフ。

図 17 は従来技術における触媒担体の略線図。

図 18 はウォッシュコートアルミナ層の概念図。

図 19 (a) は気孔径気孔率と圧損との実施例の結果を示した図。図 19 (b) は自然対数を取った気孔径分布の標準偏差と捕集効率を示した図。図 19 (c) は触媒コートしたことによる標準偏差と平均曲げ強度を示した図。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の一実施形態を、図面に基づき詳細に説明する。

図1～図3に示すように、本実施形態にかかる触媒担持フィルタ10は、珪素含有セラミック、例えば炭化珪素を好適例とする多孔質な珪素含有セラミック焼結体からなるセラミック担体15を備えている。そのセラミック担体15にはセル壁12が形成されている。セル壁12を構成する焼結されたSiC粒子4の表面には、それぞれに触媒コート層2が所定の厚みで個別に被覆されている。

触媒コート層2は、サポート材上に、触媒及び助触媒を担持させたものである。本実施形態において、前記サポート材は、アルミナ(Al_2O_3)からなる薄膜(以下アルミナ薄膜という)3である。アルミナ以外にも、ジルコニア(二酸化ジルコニウム: ZrO_2)、チタニア(酸化チタン: TiO_2)、シリカ(酸化珪素: SiO_2)の中から選ばれる少なくとも1つを含むものであれば任意に変更してもよい。

具体的にいうと、1種類の酸化物としては、 ZrO_2 、 TiO_2 又は SiO_2 がある。2種類の酸化物としては、 Al_2O_3/ZrO_2 、 Al_2O_3/TiO_2 、 Al_2O_3/SiO_2 、 ZrO_2/TiO_2 又は ZrO_2/SiO_2 がある。3種類の酸化物としては、 $Al_2O_3/ZrO_2/TiO_2$ 、 $Al_2O_3/ZrO_2/SiO_2$ 、 $Al_2O_3/TiO_2/SiO_2$ 又は $ZrO_2/TiO_2/SiO_2$ がある。4種類の酸化物としては $Al_2O_3/ZrO_2/TiO_2/SiO_2$ がある。

前記珪素含有セラミック担体15としては、炭化珪素粉末の他、窒化珪素粉末のような酸化物系セラミック、又はサイアロンやムライト、コーディエライト等のような酸化物系セラミックに属するセラミック粉末に、有機バインダ、潤滑剤、可塑剤及び水を配合して混練し、押出し成形した後に焼結したものをを用いることができる。このようにして、図1(a)、図1(b)及び図2に示すような、ウォールフローハニカム型フィルタが形成される。

以下、珪素含有セラミック担体15として、SiC焼結体を用いた例について説明する。

上記セラミック担体15は、複数の貫通孔としてのセル11がその軸線方向に

沿って規則的に形成された断面略正形状をなすSiC焼結体で構成されている。前記セル11は、セル壁12によって互いに隔てられている。各セル11の開口部は一方の端面側において封止体14により封止されており、該当するセル11の他方の端面は開放されている。従って、全体としては各端面とも開放部と封止部とがいわゆる市松模様を呈するように交互に配置されている。そして、該SiC焼結体からなるセラミック担体15には、断面四角形状をした多数のセル11が形成されている。言い換えると、これらのセラミック担体15はハニカム構造を有している。

なお、前記セル11の密度は200～350個/平方インチである。すなわち、多数あるセル11のうち、約半数のものは上流側端面において開口し、残りのものは下流側端面において開口している。各セル11を隔てているセル壁12の厚さは0.4mm前後に設定されている。

このように、SiC焼結体からなるセラミック担体15は、図3(a)に示すような多孔質のセル壁12によって仕切られた構造を有するものである。ここで、図16のグラフにおいて曲線C1で示すように、セラミック担体15は、水銀圧入法によって測定された平均気孔径 m_1 が10～250 μm となっている必要がある。平均気孔径 m_1 は10～150 μm の範囲内、或いは10～100 μm の範囲内にあることがよりよい。

セル壁12がこの程度の気孔径を有すると微細なパーティキュレートの捕集にも好適である。すなわち、セル壁12の平均気孔径 m_1 を上記範囲内に設定することで、排気ガス中に含まれるディーゼルパーティキュレートを低い圧力損失で捕集することができる。平均気孔径が10 μm 未満であると、図6(a)に示すように、触媒コート層2により気孔径が小さくなる作用によって、圧力損失が著しく増加させてエンジンの停止を引き起こしかねない。また、平均気孔径を大きくしていくと、触媒コート層2による圧力損失の増加は抑制される。しかし、図6(b)に示すように、スス16を捕集すると、気孔径が50 μm を超えたあたりから、壁の内部の気孔内にもスス16が堆積する(深層ろ過)。また、図6(c)に示すように気孔径が250 μm を越えたあたりから、このススが塊となって壁

の気孔内部にブリッジしたスス 17 が、壁内に無数に点在することとなる。スス 16 は、カーボン微粒子の 2 次粒子凝集体であり、ガスの浸透性が悪くスス層を通過するときの圧力損失が非常に高いものである。よって、上記範囲に設定すると、圧力損失の増加を抑えることが可能となる。

又、図 6 (d) に示すように、気孔率が 40 % 未満であると、最低限必要な触媒コート層 2 によって、緻密化され圧力損失が大きくなる。一方、図 6 (e) に示すように、気孔率を高くすると、触媒コート層 2 が占めうる領域が増加するが、粒子の表面積が少なくなっているために、触媒コート層 2 が厚くなり剥離に対する耐性が低くなる。そのため、気孔率が 70 % を超えたあたりから、触媒付近を通過するガスの抵抗に耐え得る接着強度が維持されず、触媒コート層 2 が剥がれ落ち、剥離した触媒 18 が気孔内に堆積されはじめ圧力損失が増加する。気孔率が 80 % を越えるとその傾向はさらに強くなり、剥離した触媒 18 に気孔が部分的に閉塞された状態になり、著しい圧力損失を招く。

図 16 のグラフに示すように、気孔径を常用対数で表した場合の気孔径分布の標準偏差 SD 1 が、0.40 以下となっている必要がある。なお、前記標準偏差 SD 1 は 0.30 以下であることがよりよく、0.20 以下であることが特によい。尚、図 16 の度数とは、 \log 微分細孔容積 $Vld(n)$ で示される。すなわち、

$$Vld(1) = 0,$$

$$Vld(n) = \{V(n) - V(n-1)\} / \{\log[D(n-1)] - \log[D(n)]\} \quad (n \geq 2)$$

$D(n)$ は細孔直径を示し、 $V(n)$ は積算細孔容積を示す。

気孔径分布の標準偏差が 0.40 以上の場合、すなわち、気孔径が限られた狭い範囲内に分布しておらず大きさがばらついている所に、触媒をコートすると、図 6 (f) に示すように、気孔の粗い部分よりも細かい部分に、触媒を担持するスラリーが毛管現象によって集まりやすくなる。そのため、よりいっそう気孔の差が生じる。そのため、触媒コート層によって、フィルタ壁内のガスの流入路が不均一化して、気孔の大きいところにスス 16 が通りやすくなる。そのため、捕

集効率が悪化する。すなわち、図6 (g) に示すように、標準偏差が0.40以下の捕集好適範囲にある気孔の数が相対的に多くなると、捕集効率が向上される。また、標準偏差を0.20以下に設定すれば、よりいっそう捕集効率が向上し、触媒の反応も良くなる。

さらに、気孔径分布の標準偏差は0.05~0.40が望ましい。というのは、セラミック粒子に触媒コートした場合の強度が最も高いからである(図19 (c))。

標準偏差が0.05未満では、気孔径が揃いすぎており、昇温によってクラックが進展しやすく、破壊強度が低下する。一方、標準偏差が0.40を越えると大きな気孔をもつため、破壊強度が著しく低下してしまう。すなわち、セラミック粒子に触媒層を形成する場合には、300℃に昇温すると触媒金属やアルミナなどの触媒コート層が、触媒担体であるセラミックとの熱膨張率の差があるために、膨張して粒子間を押し広げてクラックが発生してしまうと考えられる。このため、気孔径の分布が揃っている場合には、使用中にフィルタの温度が上がることで、クラックが進展してしまい、強度低下が生じる。また、気孔分布が大きければ、気孔径の大きな部分で強度低下が著しくなり、やはり強度が低下してしまう。従って、セラミック粒子に触媒層を形成する場合に、強度差が生じてしまう。

以上のように、セラミック担体15の平均気孔径が10~250 μm 、気孔率が40~80%に設定されているため、圧力損失を低くすることができるとともに、機械的強度を向上することができる。それとともに、排気ガス中に含まれるパーティキュレートの捕集効率を高めることができる。

このようなセラミック担体15を製造する場合は、例えば、原料として、10~300 μm 程度の平均粒子径を有する炭化珪素粉末と、0.1~5 μm 程度の平均粒子径を有する炭化珪素粉末と、場合によってはその中間の平均粒径を有する炭化珪素粉末と、バインダとしてのメチルセルロースをセラミック粉末100重量部に対して約6~50重量部、目的の気孔率、気孔径を作成するために、セラミックの焼結温度に至る前の段階で熱により消失する物質からなる造孔剤を、

セラミック粉末100重量部に対して約0～50重量部、有機溶媒及び水からなる分散媒液をセラミック粉末100重量部に対して10～50重量部を配合したものを用いる。

次いで、この配合原料を混合し混練したのち押し出し成形によってハニカム状に成形してから、前記セル11の一部を市松模様状に封止する。次いで、その成形体を100～200℃で乾燥し300～500℃で脱脂した後、不活性雰囲気下で1800～2400℃、4～30時間にわたって焼成をすることにより、所望のセラミック担体15とする。

ここで、平均気孔径及び気孔率が比較的大きな本実施形態のセラミック担体15は、例えば以下のような方法により作製することができる。

即ち、セラミックの焼結温度に至る前の段階で熱により消失する物質からなる造孔剤を、セラミック原料からなる成形体中にあらかじめ加えておき、この状態で焼成を行うようにする。その結果、マトリクス中に大気孔を有する多孔質焼結体を得ることができる。

造孔剤添加状態で焼成を行うと、セラミックの焼結温度に至る前の段階で造孔剤が熱により消失し、造孔剤があった箇所に大気孔が形成される。従って、所望の大きさ・形状の大気孔を比較的簡単にかつ確実に形成することができるからである。なお、上記造孔剤は消失してしまい、セラミック担体15の組織中には殆ど残らない。ゆえに、この方法には、不純物の混入による焼結体の物性劣化を未然に防止できるという利点がある。

上記造孔剤は、セラミック原料を作製する段階で添加され、他の材料とともに均一に混練されることがよい。上記造孔剤は、具体的には、炭化珪素の焼結温度(2200℃前後)に至る前の段階で熱により消失する物質からなることがよい。「熱により消失する」とは、熱により昇華、蒸発、分解または反応焼結等し、焼結した成形体中からほぼ消えてなくなることを意味する。消失する温度は低いことが望ましく、具体的には1000℃以下であることがよく、500℃以下であることが特によい。消失する温度が低いほど、セラミック担体15中に不純物が残留する確率が小さくなり、炭化珪素率の向上に寄与するからである。ただし

、造孔剤は消失する際に発泡を伴わないものであることが望ましい。その理由は、発泡を伴う造孔剤の場合、形状・大きさの揃った大気孔を造ることが難しく、このことがセラミック担体15の品質に影響を及ぼすおそれがあるからである。

好適な造孔剤の例としては、合成樹脂からなる粒子等がある。これ以外にも例えば、でんぷん等の有機高分子からなる粒子等を用いてもよい。ここでは、合成樹脂からなる球形粒子状の造孔剤を用いている。

合成樹脂からなる粒子を造孔剤として用いるメリットは、炭化珪素の焼結温度に至る前の比較的早い段階で熱により確実に消失する点にある。しかも、合成樹脂は比較的単純な分子構造からなるので、加熱によって複雑な化合物を生成する可能性も小さく、焼結体の物性劣化の原因となるような不純物をセラミック担体15中に残留させにくい。また、合成樹脂は比較的安価な材料であるので、これを使用したとしてもセラミック担体15の製造コスト高騰にはつながらない。

なお、造孔剤の形状は球形状に限定されることはなく、例えば細長い球形状、立方体状、不定形塊状、柱状、板状などであってもよい。造孔剤の平均粒径は、目的とする気孔の気孔径、例えば $5\mu\text{m}\sim 250\mu\text{m}$ 程度に設定されることがよい。また、気孔率の調整に関しては、焼成することで消失する造孔剤を、所望の気孔率となるように、消失体積を計算して必要量を原料に添加する。

触媒担持方法として、以下に示す方法に特に限定することはないが、上記セラミック担体15を実質的に構成してなるセル壁12の表面、とくに該セル壁12を構成する焼結された各SiC粒子4の表面を希土類酸化物含有アルミナ薄膜3で被覆することが有効である。より正確には、該セル壁12を構成しているSiC焼結体の各SiC粒子4を対象として、それぞれのSiC粒子4の表面を個別に、各種の方法によって希土類酸化物含有アルミナ薄膜3で被覆したことにあ

。なお、図17(b)は、前記セル壁12表面に一様に、ウォッシュコート法によって触媒コート層2を被覆形成した従来技術を示したもので、図3(a)、図3(b)は、本実施形態のセラミック担体15の説明図である。セル壁12を構成する各SiC粒子4の表面に、希土類酸化物含有アルミナ薄膜3(以下、アル

ミナ薄膜3と略記する)が個別に被覆された状態のものを示している。

このように、本実施形態にかかる触媒担持フィルタ10において特徴的な構成である(アルミナ薄膜)は、従来のように、単に排気ガスのセル壁12の壁面を触媒コート層2で一様に被覆したものではない。たとえば、従来のように、セル壁12を一様に被覆すると、SiC粒子4間の間隙が封塞され、目封じされて通気性を阻害することになる。これに対し、本実施形態で用いるセラミック担体15の場合、セル壁12を構成している各SiC粒子4の表面を、個別にアルミナ薄膜3で被覆した構造にしてある。

従って、本実施形態については、セル壁12自体の気孔、すなわち各SiC粒子4間に生じた間隙を完全に塞ぐようなことなく、気孔は気孔としてそのまま維持されることになる。このことから、従来の触媒コート層2に比べると圧力損失を著しく小さくすることができる。しかも、アルミナ薄膜3が各SiC粒子4自体を個別に被覆しているので、例えば、洗浄水に当たって該薄膜がセル壁12から剥落するようなことがない。従って、耐洗浄性を向上することができる。更に、排気ガスが触媒に接触する面積が大きくなる。よって、排気ガス中のCOやHCの酸化を促進することができる。

そこで以下に、アルミナ薄膜3の圧力損失特性、耐熱性、耐洗浄性ならびに再生特性について説明する。

(アルミナ薄膜3の圧力損失特性)

一般に、セル壁12を排気ガスが通過するときの圧力損失特性は、次のように考えられる。すなわち、前記セラミック担体15をディーゼル排気ガスが通過するときの圧力損失は、図4のように示すことができる。この場合、抵抗 ΔP_1 、 ΔP_2 、 ΔP_3 はそれぞれフィルタのセル構造に依存するものであって、ディーゼルパティキュレートの堆積等の時間経過によらない一定の値 $\Delta p_i = (\Delta P_1 + \Delta P_2 + \Delta P_3)$ であり、初期圧力損失という。又、 ΔP_4 は堆積したディーゼルパティキュレートを通過するときの抵抗であり、初期圧力損失の2~3倍以上の値となる。

14/200のセル構造をもつセラミック担体15の比表面積は8.931c

m^2/cm^3 であり、セラミック担体15の密度は $0.675 \text{ g}/\text{cm}^3$ であるので、セル壁12の比表面積は $0.0013 \text{ m}^2/\text{g}$ となる。一方、セル壁12内の細孔比表面積は、水銀ポロシメーターの測定によると $0.12 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、約50～100倍の表面積をもつ。このことは、同じ重量のアルミナ薄膜3をセル壁12の表面に形成する場合、単にセル壁12の表面を一様に覆うように被覆するよりも、このセル壁12を構成している各SiC粒子4の表面を個別に被覆した方が、同じ効果を得るためのアルミナ薄膜3の厚みを $1/50 \sim 1/100$ にすることができる。

すなわち、ウォッシュコートのような従来技術の下でアルミナ薄膜3を一様に形成する場合、触媒の活性に必要な3mass%程度のアルミナを被覆するには、アルミナ薄膜3の厚みは $50 \mu\text{m}$ が必要である。このときの圧力損失は、セル壁12内を通過する抵抗 ΔP_3 に加え、アルミナ薄膜3を通過する抵抗が増加する。更に、開口が小さくなり ΔP_1 も大きくなる。そのため、アルミナをコートしていないフィルタに比較して圧力損失が著しく大きくなり、その傾向は、フィルタにパーティキュレートが堆積した場合に、より一層顕著になる。

この点、本実施形態において用いるセラミック担体15のように、セル壁12を構成するSiC粒子4の表面にアルミナをコートする場合、触媒の活性化に必要な3mass%程度のアルミナ薄膜3にするには、その厚みは最大でも $0.5 \mu\text{m}$ 程度である。このときの圧力損失の増加は、抵抗 ΔP_3 をわずかに増加させるが、その他の圧力損失は実質的に無視できる程度であり、従来のウォッシュコートによって形成されるアルミナ層に比べると、圧力損失特性は飛躍的に向上する。

(アルミナ薄膜3の耐熱性)

一般に、アルミナは高い比表面積を有し、触媒担持膜として好適である。特に、より高温で安定に作動する耐熱性の高い触媒担持フィルタ10の開発が望まれている現在、それに伴って、アルミナ薄膜3についても、より高い耐熱性が要求されている。

この点について本実施形態においては、アルミナの耐熱性を向上させるために、(1)各アルミナ粒子の形状を小繊維状にすると共に、(2)セリア(酸化セ

リウム)等の希土類酸化物を含有させることにした。

特に、前者(1)の構成を採用することにより、各アルミナ粒子間の接点を減らすことができ、焼結速度の低下を通じて粒成長を抑制し、もって比表面積を大きくすることができ、ひいては耐熱性が向上する。

すなわち、本実施形態においては、セラミック担体15の各SiC粒子4の表面を覆うアルミナ薄膜3は、各アルミナ粒子のマイクロ断面形状が小繊維状か林立した植毛構造を呈している。それ故に隣接するアルミナ小繊維の互いの接触点が減少するため、著しく耐熱性が向上するのである。

次に、(2)について、セリア等の添加によっても耐熱性は改善される。その理由は、アルミナ薄膜3を構成する結晶粒子の表面に新しく化合物を形成し、アルミナ粒子同士の成長を妨げる効果によるものである。

なお、本実施形態の場合、SiCやそのごく表層に存在するSiO₂から、熱処理時にSiが供給され、物質移動経路を遮断する作用を担うことから耐熱性が向上する。発明者らの研究によれば、意図的にSiCを高温で処理して酸化膜を形成させると、耐熱性が更に向上することがわかっている。

(アルミナ薄膜3の耐洗浄性)

セル壁12の表面に堆積したパティキュレートの主体はカーボンであり、これは、燃焼等の方法により酸化除去できる。ところが燃焼後も灰分として残る物質がある。このような物質は、中和剤あるいは潤滑剤等としての役割をもたすために、エンジンオイル中に添加してあるCa, Mg, Zn等の化合物が酸化されたり、硫酸塩になったりしたものがある。又、あらかじめ、燃料中にCeO₂やCuO等のカーボン燃焼のために混入してある触媒がパティキュレートと一緒に堆積したものがある。これらの灰分は、車両の長時間走行に伴って堆積していき、フィルタの圧力損失を増加させていくので、高圧水等による洗浄が必要である。このとき30kg/cm²以上の圧力で洗浄すると灰分を完全に除去できる。

この点に関し、セル壁12の表面にウォッシュコートによって形成した従来のアルミナ薄膜の場合、セル壁12の表面全体に物理吸着による厚いコート層があるため、上記洗浄時に剥離することが多い。これに対し、本実施形態において用

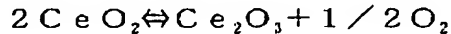
いる前記担持膜（アルミナ薄膜3）では、アルミナがセラミック担体15を構成する各SiC粒子4の表面に薄く個別に被覆されている。しかも、セラミック担体15を構成しているSiCからはSiが供給されて化学的にも結合している。このことから、SiC粒子個々と硬く密着した状態となっている。従って、洗浄に対する抵抗も高く、被膜としての耐久性が強力である。

（アルミナ薄膜3の再生特性）

本実施形態においては、上記アルミナ薄膜3は、その中にセリア（ CeO_2 ）やランタナ（ La_2O_3 ）の如き希土類酸化物を、 Al_2O_3 に対して10～80mass%程度、好ましくは20～40mass%程度添加して、アルミナ薄膜3の表面や内部にこれらの酸化物を均一分散させたものである。

アルミナ薄膜3中にセリア等を添加すると（好ましくはPt等の触媒と共に添加することの方が望ましい）、セリアのもつ酸素濃度調節作用により、排気ガス中への酸素の供給を活発にして、フィルタに付着した“すす（ディーゼルパーティキュレート）”の燃焼除去効率が向上する。ひいては触媒担持フィルタ10の再生率が著しく向上することになる。又、触媒担持フィルタ10の耐久性を向上させることができる。

すなわち、セリア等の希土類酸化物は、アルミナの耐熱性を向上させるだけではなく、触媒担持フィルタ10の表面での酸素濃度を調節する役割も果たす。一般に、排気ガス中に存在する炭化水素や一酸化炭素は酸化反応により、 NO_x は還元反応により除去されるが、排気ガス組成は燃料のリッチ域とリーン域との間で絶えず変動しているため、触媒担持フィルタ10の表面の作用雰囲気も激しく変動することになる。ところで、触媒に添加されるセリアは、 Ce^{3+} と Ce^{4+} の酸化還元電位が比較的小さく、次式の反応が可逆的に進行する。

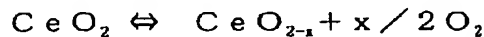


すなわち、排気ガスがリッチ域になると上記の反応は右に進行して雰囲気中に酸素を供給するが、逆にリーン域になると左に進行して雰囲気中の余剰酸素を吸蔵する。このようにして、雰囲気中の酸素濃度を調節することにより、該セリアは、炭化水素や一酸化炭素あるいは NO_x を効率よく除去できる空燃比の幅を広

げる作用を担う。

図12(a)は、セリア(CeO_2)を添加していないアルミナ薄膜3の酸化速度のメカニズムを説明するものである。これに対して図12(b)は、セリアを添加した場合にアルミナ薄膜3の酸化速度のメカニズムを説明するものである。同図に示すように、 CeO_2 が存在しない触媒は、排気ガス中の酸素を活性化することにより、すす(煤)を酸化させる。この反応は、流体中の酸素を活性化させなければならないために効率が悪い。

一方、 CeO_2 が存在する触媒については、次の反応によって、酸素が供給される。



つまり、雰囲気中に吐き出された酸素及び排気ガス中の酸素は、触媒(貴金属)によって活性化されてすす(カーボン)と反応し、 CO_2 となる(CeO_{2-x} は、酸化して元の CeO_2 に戻る)。又、 CeO_2 とすすは、直接接触するために、吐き出される酸素量は少量であっても、このすすを効率よく酸化できるのである。

しかも、この場合の CeO_2 は、触媒(貴金属)を担持することによりOSC(酸素貯蔵機能)を増大させる。というのは、触媒(貴金属)は、排気ガス中の酸素を活性化し、貴金属近傍の CeO_2 表面の酸素も活性化するため、前記OSCが増大するのである。

又、図13、図14は、アルミナ薄膜3中へのセリア等希土類酸化物の添加効果について、触媒をPt、助触媒を CeO_2 、サポート材を針状 Al_2O_3 とした触媒担持フィルタ10(実施形態)、Pt/針状 Al_2O_3 (比較例)及びPt/ Al_2O_3 (ウォッシュコート)触媒担持フィルタ10の再生特性に関して実験した結果を示すものである。この実験は、すすが付着したディーゼルパティキュレートフィルタ(DPF, 全長150mm)を電気炉中に収容して650℃に加熱する一方、1100rpm, 3.9Nmのディーゼルエンジンを接続し、その排気ガス(350℃)を該フィルタに導入したときのフィルタ温度(導入口より145mm位置での測温)の推移(図13)、及び再生(燃焼)速度(上昇温度 ΔT と経過時間 Δt の比、図14)を調べたものである。

図13に示すように、従来例（ウォッシュコートによって形成された触媒コート層2）は O_2 が律速になって50 sec-700℃でピーク温度を迎え、そして比較例（セリア（助触媒）なし）でも O_2 が律速になって、80 sec-800℃でピーク温度を迎えるが、本実施形態例では45 sec-900℃という速い速度で高いピーク温度を迎えており、すすの酸化除去効率が高く、高い再生率を示していることがわかる。このことは、図14の再生（燃焼）速度の差としても明白に現れている。

又、図15は、再生率そのものを比較したものであるが、本実施形態（セリア含有触媒）の効果が際立っていることが明らかである。DPFは、排気ガス中のすすを濾過する。そのため、DPF内にはすすが堆積する。その堆積したすすを除去する行為を再生と呼ぶ。そこで、再生したすす重量と堆積したすす重量との比を百分率で表し、これを再生率と定義する。

なお、上記希土類酸化物については、上述した例にある単独酸化物（ CeO_2 ）の他に、例えば、希土類元素とジルコニウムとの複合酸化物を用いることがより好ましい。それは、希土類酸化物中にジルコニウム酸化物を含有していることで、該希土類酸化物の粒成長の抑制を通じて酸素濃度の制御特性が向上するからであると考えられる。

ジルコニウムとの複合酸化物の形態をとる前記希土類酸化物は、その粒子径を1~30 nm程度にすることが好ましく、より好ましくは2~20 nmの大きさにすることがよい。その理由は、粒子径が1 nm未満の複合酸化物は製造上困難である。一方、粒子径が30 nm超になると、粒子がシンタリングしやすくなり、粒子表面積が小さくなる。ひいては排気ガスとの接触面積が小さくなって、活性が弱まるという問題が残るからである。しかも、排気ガス通過時の圧力損失も大きくなると懸念される。

（アルミナ薄膜3の構造）

図5は、各SiC粒子4の表面にアルミナ薄膜3を被覆したセラミック担体15の電子顕微鏡写真（×20000）と、セル壁12の表面にアルミナの膜を均一に被覆した担体（従来技術）の電子顕微鏡写真（×5000）とを比較したもの

である。各SiC粒子4の表面に針状（小繊維状）のアルミナが林立して、あたかも図3（b）に示すような植毛構造を呈していることが明らかに見てとれる。

かかるアルミナ薄膜3の構造、すなわち、各SiC粒子4の表面を被覆することによって形成されたアルミナ薄膜3の結晶構造には、 γ - Al_2O_3 、 δ - Al_2O_3 、 θ - Al_2O_3 のうち少なくとも1つが含まれている。アルミナ薄膜3を構成する小繊維突起状アルミナの直径は、2～50nmであり、長さが20～300nmで全長／直径の比が5～50の形状を有するものである。そして、このような構造からなるアルミナ薄膜3の厚みは0.5 μm 以下で、アルミナ基準のアルミナの比表面積は、50～300 m^2/g であることが好ましい。

ここで言うアルミナ薄膜3の厚みとは、SiC粒子4の表面から小繊維突起状のアルミナの最遠部までの距離の平均である。なお、アルミナの直径は5～20nmがより望ましく、全長／直径の比は10～30がより望ましい。

上記小繊維突起状アルミナ薄膜3の特性を上記のように限定する理由は、小繊維突起状アルミナの長さは20nmよりも小さいと必要な比表面積を確保することがむずかしくなり、一方、300nmよりも大きいと構造的にもろくなるからである。又、直径については、これが2nmより小さいと貴金属等の触媒の大きさと同等以下となり、触媒担持層として機能しなくなるからである。一方、50nmより大きくなると望ましい大きさの比表面積の確保が難しくなるからである。又、全長／直径の比については、この比が5より小さいと必要な比表面積を確保することが難しくなるからである。一方、比が50より大きくなると構造的にもろくなり、洗浄作業等により小繊維状突起が折れる場合が生じるからである。

又、アルミナ薄膜3の比表面積について、上記のように限定する理由は、50 m^2/g より小さいと小繊維突起状アルミナのシンタリングが過剰に進むため耐久性が劣るからである。一方、比表面積が300 m^2/g より大きくなると小繊維突起状アルミナが微細になりすぎることを意味する。いわゆる触媒担持層として機能しなくなるか、構造的にもろくなる。なお、好ましい比表面積は50～200 m^2/g の範囲である。

次に、上記のようなセラミック担体15において、担持膜となるアルミナ薄膜

3の量は、アルミナ比率で0.1～15mass%が好ましい。この理由は、0.1mass%より小さいと耐熱性向上効果が小さくなるからである。一方15mass%より大きいと圧力損失が増大し、フィルタ機能が低下するからである。より好ましくは1～4mass%である。

次に、このセラミック担体15において、この担体が、例えば多孔質炭化珪素(SiC)の場合、珪素の含有量は0.01～10mass%とすることが好ましい。この理由は、珪素の含有量が0.01mass%より小さいとSi供給能力が不足して耐熱性向上効果が少なく、一方、珪素の含有量が10mass%より多いと、ハニカムフィルタの強度が低下するからである。この珪素の含有量は、他の珪素含有セラミックについても同様の理由で0.01～10mass%とすることが好ましく、より好ましくは0.01～5mass%、更に好ましくは0.01～2mass%である。

SiC粒子4の各々の表面がアルミナ薄膜3でそれぞれ個別に被覆されていることから、セラミック担体15の表面は、あたかもアルミナ薄膜(担持膜)3で完全に被覆されているかの様相を呈している。このようなセラミック担体15に対し、触媒である貴金属元素、元素周期表のVIa族及び元素周期表のVIII族の中から選ばれる元素を担持させている。この元素を具体的にあげると、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)、セリウム(Ce)、銅(Cu)、バナジウム(V)、鉄(Fe)、金(Au)、銀(Ag)等がある。

従って、触媒を貴金属元素としてのPt、Au、Ag、Cu、元素周期表VIa族の元素としてのMo、W、元素周期表VIII族の元素としてのFe、Co、Pd、Rh、Ni、それら以外の周期表の元素としてのV、Ceの中から選ばれる少なくとも1つの単体又は化合物をアルミナ薄膜3に担持させてもよい。

例えば、化合物として前記元素の組み合わせによる二元系合金や三元系合金が用いられる。これらの合金は、上述したように助触媒として作用するセリアやランタナのような希土類酸化物とともに用いた方が有利である。こうした触媒担持フィルタ10は被毒劣化(鉛被毒、燐被毒、硫黄被毒)が少なく、かつ熱劣化も

小さいので耐久性に優れる。なお、上記元素の組み合わせによる合金以外にも、他の元素との組み合わせによる化合物（酸化物、窒化物又は炭化物）であってもよい。

ちなみに、二元系合金としては、Pt/Pd、Pt/Rh、Pt/Ni、Pt/Co、Pt/Mo、Pt/W、Pt/Ce、Pt/Cu、Pt/V、Pt/Fe、Pt/Au、Pt/Ag、Pd/Rh、Pd/Ni、Pd/Co、Pd/Mo、Pd/W、Pd/Ce、Pd/Cu、Pd/V、Pd/Fe、Pd/Au、Pd/Ag、Rh/Ni、Rh/Co、Rh/Mo、Rh/W、Rh/Ce、Rh/Cu、Rh/V、Rh/Fe、Rh/Au、Rh/Ag、Ni/Co、Ni/Mo、Ni/W、Ni/Ce、Ni/Cu、Ni/V、Ni/Fe、Ni/Au、Ni/Ag、Co/Mo、Co/W、Co/Ce、Co/Cu、Co/V、Co/Fe、Co/Au、Co/Ag、Mo/W、Mo/Ce、Mo/Cu、Mo/V、Mo/Fe、Mo/Au、Mo/Ag、W/Ce、W/Cu、W/V、W/Fe、W/Au、W/Ag、Ce/Cu、Ce/V、Ce/Fe、Ce/Au、Ce/Ag、Cu/V、Cu/Fe、Cu/Au、Cu/Ag、V/Fe、V/Au、V/Ag、Fe/Au、Fe/Ag、Au/Agがある。

又、三元系合金としては、Pt/Pd/Rh、Pt/Pd/Ni、Pt/Pd/Co、Pt/Pd/Mo、Pt/Pd/W、Pt/Pd/Ce、Pt/Pd/Cu、Pt/Pd/V、Pt/Pd/Fe、Pt/Pd/Au、Pt/Pd/Ag、Pt/Rh/Ni、Pt/Rh/Co、Pt/Rh/Mo、Pt/Rh/W、Pt/Rh/Ce、Pt/Rh/Cu、Pt/Rh/V、Pt/Rh/Fe、Pt/Rh/Au、Pt/Rh/Ag、Pt/Ni/Co、Pt/Ni/Mo、Pt/Ni/W、Pt/Ni/Ce、Pt/Ni/Cu、Pt/Ni/V、Pt/Ni/Fe、Pt/Ni/Au、Pt/Ni/Ag、Pt/Co/Mo、Pt/Co/W、Pt/Co/Ce、Pt/Co/Cu、Pt/Co/V、Pt/Co/Fe、Pt/Co/Au、Pt/Co/Ag、Pt/Mo/W、Pt/Mo/Ce、Pt/Mo/Cu、Pt/Mo/V、Pt/Mo/Fe、Pt/Mo/Au、Pt/Mo/Ag、Pt/W/Ce、Pt/W/Cu、Pt/W/V、P

t/W/Fe、Pt/W/Au、Pt/W/Ag、Pt/Ce/Cu、Pt/Ce/V、Pt/Ce/Fe、Pt/Ce/Au、Pt/Ce/Ag、Pt/Cu/V、Pt/Cu/Fe、Pt/Cu/Au、Pt/Cu/Ag、Pt/V/Fe、Pt/V/Au、Pt/V/Ag、Pt/Fe/Au、Pt/Fe/Ag、Pt/Au/Agがある。

これらの触媒をアルミナ薄膜3に担持するには、種々の方法が考えられるが、本実施形態に有利に適合する方法としては、含浸法、例えば蒸発乾固法、平衡吸着法、インシピアント・ウェットネス法あるいはスプレー法が適用できる。なかでもインシピアント・ウェットネス法が有利である。この方法は、所定量の触媒を含む水溶液をセラミック担体15に向けて少しずつ滴下し、担体表面が均一にわずかに濡れはじめた状態（インシピアント：Incipient）となった時点で、触媒がセラミック担体15の孔中に含浸するのを停止させ、その後、乾燥、焼成する方法である。すなわち、セラミック担体15の表面にビュレットや注射器を用いて触媒含有溶液を滴下することによって行う。触媒の担持量は、その溶液の濃度を調節することによって行う。

次に、触媒担持フィルタ10の製造方法について説明する。

本実施形態にかかる触媒フィルタ10の製造方法の特徴は、上記珪素含有セラミック担体15の凹凸表面に、ゾルーゲル法によって希土類酸化物を含有するアルミナ薄膜3を形成することにある。特に溶液の浸漬によるセル壁12を形成するSiC粒子4の各々の表面に対し、希土類酸化物含有アルミナ薄膜3をそれぞれ個別に被覆する。そして仮焼成の後に、熱水処理工程を経ることにより、前記アルミナ薄膜3のマイクロ断面構造をセリア等が分散しているアルミナの小繊維を林立させたような植毛構造を呈するアルミナ薄膜（担持膜）3に変化させ、次いで、そのアルミナ薄膜3の表面に所定量の触媒を吸着させて固定化（担持）させる点にある。

以下に（１）セラミック担体15の形成工程及び（２）触媒の担持工程について詳しく説明する。

（１）珪素含有セラミック担体15へのアルミナ薄膜3の被覆

a. 予備処理工程

この工程では、SiC粒子4の各々の表面に、アルミナとの化学的な結合を助成するために必要な量のSiを提供するために、800～1600℃で5～100時間加熱して酸化する処理を行う。もちろん、SiC粒子4の表面に十分な酸化膜があれば、この工程は省略可能である。例えば、SiC焼結体はそもそも、0.8mass%程度のSiO₂を含んでいる。更に、耐熱性を向上するために、SiO₂を増加する意味もあり、この場合、酸化雰囲気において800～1600℃で5～100時間加熱することが望ましい。これは、800℃未満だと、酸化反応が起こり難く、一方1600℃を越えると酸化反応が進みすぎて、フィルタの強度低下を招くからである。推奨条件は1000～1500℃、5～20時間である。それは、この条件であれば、Siを供給するのに十分なSiO₂を表面に形成することができ、かつ、セラミック担体15の気孔率、気孔径を殆ど変化させないので、圧力損失特性を損なうことがないからである。

b. 溶液含浸工程

この工程では、セル壁12を構成する各SiC粒子4の表面にそれぞれ、アルミニウムと希土類元素とを含有する金属化合物の溶液、たとえば、硝酸アルミニウムと硝酸セリウムとの混合水溶液等を用いてゾルーゲル法により含浸させることにより、希土類酸化物含有アルミナ薄膜3を被覆する処理を行う。

上記混合水溶液のうち、アルミニウム含有化合物の溶液については、出発金属化合物としては、金属無機化合物と金属有機化合物とが用いられる。金属無機化合物としては、Al(NO₃)₃、AlCl₃、AlOCl、AlPO₄、Al₂(SO₄)₃、Al₂O₃、Al(OH)₃、Al等が用いられる。なかでも特に、Al(NO₃)₃やAlCl₃は、アルコール、水等の溶媒に溶解しやすく扱い易いので好適である。

金属有機化合物の例としては、金属アルコキシド、金属アセチルアセトネート、金属カルボキシレートがある。具体例としてはAl(OC₂H₅)₃、Al(OC₃H₇)₃、Al(iso-OC₃H₇)₃等がある。

一方、上記混合水溶液のうち、セリウム含有化合物の溶液については、Ce(

$\text{NO}_3)_3$ 、 CeCl_3 、 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 CeO_2 、 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 等が用いられる。

上記混合溶液の溶媒としては、水、アルコール、ジオール、多価アルコール、エチレングリコール、エチレンオキシド、トリエタノールアミン、キシレン等のうち選ばれる少なくとも1つ以上を混合して使う。

又、溶液を作製するときには触媒としては、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、フッ酸を加えることもある。更に、アルミナ薄膜3の耐熱性を向上させるために、希土類酸化物の他に、 Ce 、 La 、 Pr 、 Nd 、 Ba 、 Ca 、 Li 、 K 、 Sr 、 Si 、 Zr の中から選ばれる少なくとも1つの単体又は酸化物以外の化合物（硝酸塩、塩化物、硫酸塩、水酸化物又は炭酸塩）を、出発原料に添加してもよい。

本実施形態において、好ましい金属化合物の例としては、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 及び $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ をあげることができるが、これらは比較的低温で溶媒に溶解し、原料溶液の作製が容易である。又、好ましい溶媒の例としては、1, 3-ブタンジオールを推奨する。推奨の第1の理由は、粘度が適当であり、ゲル状態で SiC 粒子4上に適当な厚みのゲル膜をつけることが可能だからである。第2の理由は、この溶媒は、溶液中で金属アルコキシドを形成するので酸素・金属・酸素の結合からなる金属酸化物重合体、すなわち金属酸化物ゲルの前駆体を形成しやすいからである。

かかる $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ の量は、10～50mass%であることが望ましい。10mass%未満だと触媒の活性を長時間維持するだけの表面積をもつアルミナ量を担持することができず、一方、50mass%より多いと溶解時に発熱量が多くゲル化しやすくなるからである。

又、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ の量は1～30mass%であることが好ましい。その理由は、1mass%未満だとすすの酸化を促進することができず、30mass%より多いと焼成後 CeO_2 の粒成長が起こるからである。

一方、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ と $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ との配合割合は、10：2とすることが好ましい。その理由は、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ をリッチにすることにより、焼成後の CeO_2 粒子の分散度を向上できるからである。

上記金属化合物の含浸溶液を作製するときの温度は、 $50 \sim 130^{\circ}\text{C}$ が望ましい。 50°C 未満だと溶質の溶解度が低いからであり、一方 130°C より高いと反応が急激に進行しゲル化に至るため、塗布溶液として使用できないからである。 攪拌時間は $1 \sim 9$ 時間が望ましい。この理由は、前記範囲内では溶液の粘度が安定しているからである。

上記のセリウム含有金属化合物 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 及び $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$) については、上述した例の他、ジルコニウムとの複合酸化物又は固溶体を生成させるために、ジルコニウム源として、例えば $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ や ZrO_2 を用いる。そして、これらを水やエチレングリコールに溶解して混合溶液とし、その混合溶液に含浸させる。その後、乾燥、焼成する工程を経て前記複合酸化物を得るようにすることが好ましい。

本実施形態において重要なことは、上記のようにして調整した金属化合物の溶液を、セル壁 12 内の各 SiC 粒子 4 間の間隙である全ての気孔内に行き渡らせて侵入させることである。そのために、例えば、容器内にセラミック担体 15 を入れて前記金属化合物溶液を満たして脱気する方法や、セラミック担体 15 の一方から該溶液を流し込み、他方より脱気する方法等を採用することが好ましい。この場合、脱気する装置としては、アスピレータの他に真空ポンプ等を用いるとよい。このような装置を用いると、セル壁 12 内の気孔内の空気を抜くことができ、ひいては各 SiC 粒子 4 の表面に上記金属化合物の溶液をまんべんなく行き渡らせることができる。

c. 乾燥工程

この工程では、 NO_2 等の揮発成分を蒸発除去し、溶液をゲル化して SiC 粒子 4 の表面に固定すると同時に、余分の溶液を除去する処理であって、 $120 \sim 170^{\circ}\text{C} \times 2$ 時間程度の加熱を行う。それは、加熱温度が 120°C よりも低いと揮発成分が蒸発し難く、一方 170°C よりも高いとゲル化した膜厚が不均一になる。

d. 仮焼成工程

この工程では、残留成分を除去して、アモルファスのアルミナ薄膜 3 を形成す

るための仮焼成の処理を行う。具体的には、300～500℃の温度に加熱することが望ましい。仮焼成の温度が300℃より低いと残留有機物を除去し難く、一方500℃より高いと Al_2O_3 が結晶化し、その後の熱水処理により、小繊維突起状のペーマイトが形成できなくなるからである。

e. 熱水処理工程

この工程では、上述した本実施形態に特有の構造のアルミナ薄膜3を形成するため、仮焼成したセラミック担体15を熱水中へ浸漬する処理を行う。このような熱水処理を行うと、その直後にアモルファスアルミナ薄膜3表面の粒子が解膠作用を受けてゾル状態で溶液中に放出され、水和によって生じたペーマイト粒子が小繊維状突起となって凝縮し、解膠に対して安定な状態をつくる。

すなわち、この熱水処理により、各SiC粒子4の表面に個別に付着した希土類酸化物含有アルミナは、小繊維状（針状粒子）となって林立し、いわゆる植毛構造を呈して粗い表面となる。それ故に高い比表面積のアルミナ薄膜3が形成される。一般に、アルミナの焼結は主に表面拡散で進行し、 α -アルミナに相転移するときに急激に比表面積が減少する。しかし、前記アルミナ粒子にシリカが取り込まれているため、このシリカが熱処理過程においてアルミナの空孔サイトを埋め、あるいは針状粒子表面に移動して表面拡散や粒子間の焼結を抑制すると考えられる。従って、セラミック担体15の焼結初期には、針状粒子間の接触点からの焼結による粘性流動機構が支配的であるが、後期ではシリカが針状粒子間の物質移動経路を遮断するために α -アルミナへの転移が阻害され、それ以上の焼結が進行せずに高い比表面積を維持するものと考えられる。

上記熱水処理の温度は50～100℃が望ましい。50℃より低いとアモルファスアルミナ薄膜3の水和が進行せず、小繊維突起状のペーマイトを形成しないからである。一方、100℃より高いと水が蒸発し、工程を長時間維持しがたい。処理時間については1時間以上が望ましい。1時間より短いとアモルファスアルミナの水和が不十分になるからである。

d. 本焼成工程

この工程では、水和によって生じたペーマイトを膜水させてアルミナ結晶とす

るための処理を行う。好ましい本焼成の温度は500～1000℃であり、好ましい本焼成の温度は5～20である。この温度が500℃より低いと結晶化が進まないからであり、一方、1000℃よりも高いと、焼結が進行しすぎて、表面積が低下する傾向にあるからである。

(2) 触媒の担持

a. 溶液調整工程

セラミック担体15の表面に、図3(b)に示すような植毛構造を有する希土類酸化物含有アルミナ薄膜(担持膜)3を被覆し、そのアルミナ薄膜3の凹凸状表面に対しPt等の触媒を担持させる。この場合、触媒の担持量は、Pt等を含む水溶液をセラミック担体15の吸水量だけ滴下して含浸させ、表面がわずかに濡れ始める状態になるようにして決定する。

例えば、セラミック担体15が保持する吸水量というのは、乾燥担体の吸水量測定値を22.46 mass%とし、この担体の質量が110 g、容積が0.163 lを有するものであれば、この担体は24.79/lの水を吸水する。

ここで、Ptの出発物質としては、例えばジニトロジアンミン白金硝酸溶液($[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]HNO_3$ 、Pt濃度4.53 mass%)を使用する。所定の量1.7 g/lのPtを担持させるためには、担体に $1.7(g/l) \times 0.163(l) = 0.272 g$ のPtを担持すれば良いので、蒸留水によりジニトロジアンミン白金硝酸溶液(Pt濃度4.53%)を希釈する。すなわち、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液(Pt濃度4.53 mass%) / 蒸留水の重量比率X(%)は、 $X = 0.272(Pt量g) / 24.7(含水量g) / 4.53(Pt濃度mass\%)$ で計算され、24.8 mass%となる。

b. 液含浸工程

上記のようにして調整した所定量のジニトロジアンミン白金硝酸水溶液を、上記セラミック担体15の両端面にピペットで定間隔に滴下する。例えば、片面に40～80滴ずつ定間隔に滴下し、セラミック担体15を覆うアルミナ薄膜3表面にPtを均一に分散固定化させる。

c. 乾燥、焼成工程

水溶液の滴下が終わったセラミック担体15は、110℃で2時間程度乾燥して水分を除去する。その後、その担体をデシケータの中に移し1時間放置し、電子天秤等を用いて付着量を測定する。次いで、N₂雰囲気中で、約500℃-1時間程度の条件の下で焼成を行いPtの金属化を図る。

本実施形態にかかる触媒担持フィルタ10は、排気ガス浄化用フィルタとしての用途に用いられ、その1つの用途としては、素通しハニカムセラミック担体15の例として、ガソリンエンジン用酸化触媒、三元触媒及びディーゼルエンジン用酸化触媒である。他の用途は、ハニカムを市松模様交互に目封じしたディーゼルパティキュレートフィルタがある。

このディーゼルパティキュレートフィルタ（以下、単に「DPF」と略記する）は、それ自体ではパティキュレート（浮遊粒子状物質：PM）をセル壁12で捕集する機能しかもたないが、これに触媒を担持することにより、排気ガス中の炭化水素、一酸化炭素を酸化することができる。

又、ディーゼル排気ガスのような酸化雰囲気においても、NO_xを還元できるNO_x選択還元型触媒成分や吸蔵型触媒成分を担持すれば、NO_xの還元も可能である。なお、このDPF中に捕集される前記パティキュレートは、堆積とともに上記DPFの圧力損失の増加を招くため、通常は燃焼処理等により除去して再生する必要がある。通常のディーゼル排気ガス中に含まれるパティキュレートの主成分であるすす（炭素）の燃焼が開始される温度は約550～630℃である。この点、触媒をDPFに担持すると、そのすすの燃焼反応パスが変わり、エネルギー障壁を低くすることができる。ひいては燃焼温度を300～400℃と大幅に低下させることができ、再生に要するエネルギーを削減でき、いわゆる上述したセリアの作用とも相俟って、再生効率の高いDPFシステムを構築できるようになる。

以上説明したように、本実施形態にかかる触媒担持フィルタ10は、とくにディーゼル排気ガス処理システムに応用することが好ましいと言えるが、それぞれの次のような機能が期待できる。

A. ディーゼル排気ガス用酸化触媒としての機能

(1) 排気ガス浄化機能…THC（全炭化水素）、COの酸化

(2) エンジンの運転を妨げない機能…圧力損失

B. 触媒付きディーゼルパーティキュレートフィルタとしての機能

(1) 排気ガス浄化機能…すすの燃焼温度、THC、COの酸化

(2) エンジンの運転を妨げない機能…圧力損失

(実施例)

以下、実施例および比較例により、本発明をより詳細に説明する。

第1実施例は、気孔径、気孔率を変更させたセラミック担体15の表面にセリア含有アルミナ薄膜3を担持したときの作用・効果を確認するために行ったものである。

実施例、比較例のセラミック担体の製法をまとめて表1に表す。

なおセラミック担体の製法は次の形式による。まず、原料として、比較的大きい平均粒子径の炭化珪素粉末（これを粉体Aとする）と、比較的小さい平均粒子径の炭化珪素粉末（これを粉体Bとする）と、場合によっては、その中間の平均粒子径の炭化珪素粉末（これを粉体Cとする）を混合した。そして、目的の気孔率、気孔径を作成するための造孔材としての球状アクリル樹脂（密度1.1 g/cm³）を炭化珪素原料粉末との体積割合で混合した。そして、炭化珪素原料粉末との重量割合で成形助剤としてのメチルセルロースをいれて混合した。最後に、有機溶媒及び水からなる分散媒液を全ての原料の合計に対して表1に示した重量比で混合した。次いで、この混合原料を混練したのち押し出し成形によってハニカム状に成形してから、前記セル11の一部を市松模様状に封止する。次いで、その成形体を150℃で乾燥し、500℃で脱脂した後、不活性雰囲気下で表1に記した焼成温度と焼成時間で焼成することにより、それぞれの実施例、比較例のセラミック担体を製作した。平均気孔径を、水銀圧入法によって測定した。気孔径の平均値m2と、気孔率、その気孔径を常用対数で表した場合の気孔径分布の標準偏差SD2を表1に記載した。

表1

	粉体A		粉体B		粉体C	造孔材		成形助剂	分散媒液	焼成温度	焼成時間	気孔径	気孔率	標準偏差
比較例1	8 μ m	70%	0.5 μ m	30%		-	8 μ m	0%	6%	2200°C	4hr	8 μ m	35%	0.2
比較例2	10 μ m	70%	0.5 μ m	30%		-	10 μ m	0%	6%	2200°C	6hr	10 μ m	35%	0.2
比較例3	60 μ m	70%	1.0 μ m	30%		-	60 μ m	0%	6%	2200°C	8hr	60 μ m	35%	0.2
比較例4	100 μ m	60%	5.0 μ m	30%	30 μ m	10%	100 μ m	0%	6%	2200°C	15hr	100 μ m	35%	0.2
比較例5	250 μ m	60%	5.0 μ m	30%	50 μ m	10%	250 μ m	0%	6%	2200°C	20hr	250 μ m	35%	0.2
比較例6	8 μ m	70%	0.5 μ m	30%		-	8 μ m	2%	10%	2200°C	4hr	8 μ m	40%	0.2
実施例1	10 μ m	70%	0.5 μ m	30%		-	10 μ m	3%	10%	2200°C	6hr	10 μ m	40%	0.2
実施例2	60 μ m	70%	1.0 μ m	30%		-	60 μ m	3%	10%	2200°C	8hr	60 μ m	40%	0.2
実施例3	100 μ m	60%	5.0 μ m	30%	30 μ m	10%	100 μ m	3%	10%	2200°C	15hr	100 μ m	40%	0.2
実施例4	250 μ m	60%	5.0 μ m	30%	50 μ m	10%	250 μ m	5%	10%	2200°C	20hr	250 μ m	40%	0.2
比較例7	8 μ m	70%	0.5 μ m	30%		-	8 μ m	5%	13%	2200°C	4hr	8 μ m	50%	0.2
実施例5	10 μ m	70%	0.5 μ m	30%		-	10 μ m	5%	15%	2200°C	6hr	10 μ m	50%	0.2
実施例6	60 μ m	70%	1.0 μ m	30%		-	60 μ m	5%	18%	2200°C	8hr	60 μ m	50%	0.2
実施例7	100 μ m	60%	5.0 μ m	30%	30 μ m	10%	100 μ m	10%	18%	2200°C	15hr	100 μ m	50%	0.2
実施例8	250 μ m	60%	5.0 μ m	30%	50 μ m	10%	250 μ m	10%	20%	2200°C	20hr	250 μ m	50%	0.2
比較例8	8 μ m	70%	0.5 μ m	30%		-	8 μ m	15%	15%	2200°C	4hr	8 μ m	70%	0.2
実施例9	10 μ m	70%	0.5 μ m	30%		-	10 μ m	18%	18%	2200°C	6hr	10 μ m	70%	0.2
実施例10	60 μ m	70%	1.0 μ m	30%		-	60 μ m	20%	20%	2200°C	8hr	60 μ m	70%	0.2
実施例11	100 μ m	50%	5.0 μ m	35%	30 μ m	15%	100 μ m	20%	20%	2200°C	15hr	100 μ m	70%	0.2
実施例12	250 μ m	50%	5.0 μ m	40%	50 μ m	10%	250 μ m	20%	20%	2200°C	20hr	250 μ m	70%	0.2
比較例9	8 μ m	70%	0.5 μ m	30%		-	8 μ m	20%	20%	2200°C	4hr	8 μ m	80%	0.2
実施例13	10 μ m	70%	0.5 μ m	30%		-	10 μ m	20%	25%	2200°C	6hr	10 μ m	80%	0.2
実施例14	60 μ m	70%	1.0 μ m	30%		-	60 μ m	25%	30%	2200°C	8hr	60 μ m	80%	0.2
実施例15	100 μ m	60%	5.0 μ m	30%	30 μ m	10%	100 μ m	25%	30%	2200°C	15hr	100 μ m	80%	0.2
実施例16	250 μ m	55%	5.0 μ m	30%	50 μ m	15%	250 μ m	25%	30%	2200°C	20hr	250 μ m	80%	0.2
比較例10	8 μ m	70%	0.5 μ m	30%		-	8 μ m	23%	40%	2200°C	4hr	8 μ m	85%	0.2
比較例11	10 μ m	70%	0.5 μ m	30%		-	10 μ m	23%	40%	2200°C	6hr	10 μ m	85%	0.2
比較例12	60 μ m	60%	1.0 μ m	30%		-	60 μ m	30%	40%	2200°C	8hr	60 μ m	85%	0.2
比較例13	100 μ m	60%	5.0 μ m	30%	30 μ m	10%	100 μ m	30%	40%	2200°C	15hr	100 μ m	85%	0.2
比較例14	250 μ m	60%	5.0 μ m	30%	50 μ m	10%	250 μ m	30%	40%	2200°C	20hr	250 μ m	85%	0.2
実施例17	60 μ m	90%	1.0 μ m	10%		-	60 μ m	0%	13%	2200°C	8hr	60 μ m	50%	0.01
実施例18	60 μ m	70%	1.0 μ m	30%		-	60 μ m	10%	20%	2200°C	8hr	60 μ m	50%	0.1
実施例19	60 μ m	50%	1.0 μ m	30%	30 μ m	20%	60 μ m	20%	25%	2200°C	8hr	60 μ m	50%	0.4
実施例20	60 μ m	50%	1.0 μ m	30%	40 μ m	20%	60 μ m	40%	25%	2200°C	8hr	60 μ m	50%	0.5

次に、それぞれのセラミック担体に 30 g/l の触媒コート層を担持した。その後、 10 g/l のススを捕集した。

そして、流速 10 m/s のガスを流し、その差圧を測定した。結果を図 19 (a) に示した。

実施例 1～16、比較例 1～14 から、セラミック担体に触媒コート層 30 g/l を担持して、5 時間ススを捕集した場合、気孔径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下では圧力損失が高くなる。また、気孔径が大きくなると、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 程度から、 $250\text{ }\mu\text{m}$ まで圧力損失が緩やかに上昇し、 $250\text{ }\mu\text{m}$ を越えると著しく上昇することがわかった。

また、気孔率が 35% 以下では圧力損失が非常に高くなる。気孔率を高くしていくに従って、圧損損失が低くなり、70% を境に、再び増加が起こり、圧損が高くなっていた。切断して、壁面を観察すると気孔に剥離してブリッジした触媒コート層が点在していた。

また、実施例 6、17、18、19、20 のセラミック担体を、エンジンに接続し、5 時間捕集し、捕集効率をその捕集量から計算した。

次に、捕集したススを洗浄しそれぞれのセラミック担体に 30 g/l の触媒コート層を担持した。

そして、同様にエンジンに接続して、5 時間捕集し、捕集効率を捕集量から計算した。

以上の捕集効率の結果を図 19 (b) に示した。

この捕集効率の結果から、セラミック担体に触媒コート層を担持すると、気孔径を常用対数で表した場合の気孔径分布の標準偏差 $SD2$ が 0.4 よりも小さいときは、触媒をコートすることによって、捕集効率が改善されるが、0.4 よりも高くなると触媒コーティングした方が捕集効率が悪くなった。また、触媒担体を切断して壁面を観察すると、標準偏差が 0.4 よりも小さいと一様に触媒コート層が存在するが、標準偏差が 0.4 よりも大きいと凝集した触媒コート層となつて、壁の所々に点在していた。

続いて、実施例 6、17、18、19、20 のセラミック担体を、電気炉にて

300℃に加熱したのち、20本ずつ三点曲げ試験を行った。そして、破壊加重の平均をとった。また、本実施形態の30g/lの触媒コート層を担持したものと、特開平5-23512号公報にあるように壁上にコートを行ったものでも同様の曲げ試験を行った。その結果を、図19(c)に示した。

この結果では、触媒をコートする前の、セラミック担体と、触媒を壁上にコートしたものとでは、あまり強度に変化は生じなかった。しかし、本実施形態の様に焼結した粒子上に触媒を担持すると、焼結したネックの部分の強度を増すことで強度を向上することが出来た。しかし、300℃の熱を加えると、気孔径分布の標準偏差が低すぎると、微少なクラックによって強度不足を引き起こす。また、標準偏差が0.40を越えると、気孔径の大きな部分で強度低下が著しくなり、やはり強度が低下してしまう。

また、特開平5-23512号公報にあるように、触媒担体を、気孔径15μm、気孔率45%に調整して、壁上にコートして、5時間捕集すると圧力損失が30kPa以上となるため、壁上にコートした場合は、長時間の捕集は出来ない。

(試験例)

セラミック担体15の表面に被膜形成したセリア含有アルミナ薄膜3についての作用・効果を確認するために試験を行った。表2に示す条件の下に製造したセラミック担体15(試験例1、比較試験例1, 2)を、ディーゼル車の排気ガス浄化装置におけるパティキュレートフィルタ(DPF)に取り付けて浄化試験を行った。この試験によって該フィルタの圧力損失特性、耐熱性、洗浄耐性について調査した。その調査結果を同表の中に示すと共に図7及び図8に示した。

表 2

	試験例 1	比較試験例 1	比較試験例 2
ハニカム担体	SiC フィルタ	SiC フィルタ	SiC フィルタ
セル構造	14/200	14/200	14/200
触媒コート層	粒子上	セル壁上	セル壁上
セラミック担体の気孔率	45%	45%	45%
セラミック担体の気孔径	20 μ m	8 μ m	20 μ m
アルミナ 薄ミ 膜ナ	直径	10 n m	—
	長さ	150 n m	—
	全長／直径	15	—
	CeO ₂ (w t %)	30%	—
圧力損失特性 コート前	4.0kPa	7.0kPa	4.0kPa
圧力損失特性 コート後	4.5kPa	10.0kPa	8.0kPa
耐熱性	図 7		
洗浄耐性	70kg/cm ² で 剥離無し	10kg/cm ² で 殆どが剥離した	10kg/cm ² で 殆どが剥離した

(a) 表 2 に示すように、パーティキュレート（浮遊粒子状物質：PM）が蓄積する前では試験例 1 は、アルミナ薄膜 3 がいないときとほとんど同じ圧力損失特性を示し、蓄積後も比較試験例 1、2 に比べると、同じガスを流通させたときの圧力損失は著しく小さいことがわかった。

(b) 図 7 に示すように、比較試験例 1 に比べると、試験例 1 は、同じ温度で熱処理したときのアルミナ比表面積の低下が小さく、耐熱性に優れていることがわかった。

(c) 洗浄耐性については、表 1 に示すように、試験例 1 は、比較試験例 1、2 よりも格段に優れることが判明した。

(d) 図 15 は、再生率（再フィルタから除去された C 量／再生前のフィルタに付着していた C 量）を示すものである。セリアを含有するアルミナ薄膜 3 の場合、45%ものカーボンが除去されているのに対し、ウォッシュコートアルミナ均一膜の場合、僅か 20%に止まった。

(e) 気孔径分布の標準偏差 SD 1 については、図 16 のグラフに示すように、試験例 1 の触媒担持フィルタ 10 の平均気孔径 m_1 を水銀圧入法によって測定

した結果 $30\text{ }\mu\text{m}$ であった。又、その気孔径を常用対数で表した場合の気孔径分布の標準偏差 $SD1$ が 0.30 であった（図16のグラフの曲線C1参照）。

これに対して、比較試験例1、2の触媒担持フィルタでは、水銀圧入法によって測定された気孔径の平均値 $m2$ は $40\text{ }\mu\text{m}$ であった。又、その気孔径を常用対数で表した場合の気孔径分布の標準偏差 $SD2$ は 0.50 であった（図16に示す曲線C2）。従って、パティキュレート捕集に好適な大きさの気孔が内部に多く存在した状態の触媒担持フィルタ10となり、パティキュレートを確実に捕集することができる。従って、圧力損失が低くて捕集効率の高いフィルタ3を実現することができる。

（試験例2）

この実施例は、ディーゼルパティキュレートフィルタ（DPF）に、触媒として白金（Pt）をセラミック担体15に担持させたときの諸特性について試験した結果を示すものである。実施の条件及び特性については表3に示す。その結果を図8、図9、図10に示した。

なお、この試験例は、セラミック担体15のSiC粒子4の表面にアルミナ担持膜3（ 8 g/l ）を有するものである。参考試験例は、セラミック担体15の表面にいかなる担持膜もないものである。比較試験例3は、セラミック担体15の表面にウォッシュコートによってアルミナ均一膜を形成したものである。

表 3

		試験例 2	試験例 3	参考比較例	比較試験例
ハニカム担体		SiC-DPF	SiC-DPF	SiC-DPF	SiC-DPF
セル構造		14/200	14/200	14/200	14/200
触媒コート層		粒子上	粒子上	セル壁上	セル壁上
セラミック担体の気孔率		45%	45%	45%	45%
セラミック担体の気孔径		20 μ m	20 μ m	8 μ m	20 μ m
Al ₂ O ₃ 量		8g/l	8g/l	なし	8g/l
CeO ₂ 量		2g/l	1 g/l(CeO ₂) 1 g/l(ZrO ₂)	なし	なし
Pt量		1.7g/l	1.7g/l	なし	1.7g/l
圧損特性	PM0g/l(10m/sec)	1	1	1	1.45
	PM0g/l(10m/sec)	1	1	1	1.45
Al ₂ O ₃ コートの耐熱性		図 9			
すす燃焼特性初期	平衡温度	420℃	420℃	>480℃	440℃
	平衡圧力	9.2kPa	9.2kPa	—	1kPa
すす燃焼特性エージング後	平衡温度	420℃	420℃	—	>480℃
	平衡圧力	9.2kPa	9.2kPa	—	—
THC、CO 転換率		図 11			

(1) 圧力損失特性

図 8 に示すように、試験例 2、3、参考比較例及び比較試験例 3 とを比較すると、試験例 2、3 は担持膜をもたない参考比較例の場合とほぼ同じ圧力損失特性を示し、比較試験例 3 に比べると格段に効果が認められる。

(2) 耐熱性

図 9 (a)、図 9 (b) に示すように試験例 2 と比較試験例 3 とについて、1200℃に加熱したときにおけるアルミナ薄膜 3 の比表面積の推移と、900℃に加熱したときの平衡温度の推移とを比較する。この比較結果によれば、本試験例の効果が顕著に現れていることがわかる。

(3) スス燃焼特性

触媒担持フィルタ 10 に付着したススを燃焼させる性能を平衡温度試験法によって評価した。この試験方法は次のような試験である。すなわち、試験装置にデ

ディーゼルエンジンを設置し、その排気管の途中に触媒担持フィルタ（DPF）10を挿入設置した状態で運転を開始する。すると、運転時間とともにDPFにはススが捕集されるため圧力損失が増大する。この場合に、何らかの方法により排気温度を上昇させていくと、ある温度において、ススが堆積する速度とすすの酸化反応速度が平衡する点（平衡温度）が現れると共に、このときの圧力（平衡圧力）が測定できる。この平衡温度、平衡圧力共に低いほど優れた触媒担持フィルタ10であると言える。

なお、この試験において、排気ガス温度を上昇させる方法としては、ディーゼルエンジンとDPFの間に電気ヒーターを挿入して行った。この方法では、エンジン回転数、負荷を一定にできるので、ディーゼル排気ガスの組成が試験中に変化せず、平衡温度、平衡圧力が精度よく求められるという特長がある。試験条件は、ディーゼルエンジン排気量273cc、回転数1250rpm、負荷3Nmで定常運転を実施し、供試したフィルタの体積は0.17Litter（ $34\text{ mm} \times 150\text{ mm}$ ）である。

上記試験の結果を図10に示す。図10中、触媒を担持しないセラミック担体15の例を参考比較例とした。図10よりわかるように、排気ガスの温度上昇とともにフィルタ温度は上昇していくが、500℃程度で平衡点が見られる。試験例2と比較試験例3とを比較すると、平衡温度は、それぞれ400℃、410℃でわずかな優位差であったが、そのときの平衡圧力は11kPa、9.2kPaと20%近く向上している。

又、850℃－20時間の酸化雰囲気中でのエージングを実施した後、同様の試験を実施したところ、試験例2はほとんど平衡温度、圧力が劣化しなかったのに対し、比較試験例3では触媒を担持していないときと同じ状態にまで劣化していた。

（4）THC，CO浄化率

この特性は、酸化触媒を評価する場合の一般的方法である。いわゆるTHC（全炭化水素）のCO₂と水への浄化及びCOのCO₂への浄化の温度との関係を調査したものである。この特性は、低温より転換率が高くなる方が優れた触媒シス

テムと言える。測定方法としては、エンジンの排気ガス経路にフィルタを設ける。そして、フィルタ前後のTHC及びCOの量を排気ガス分析計で測定し、温度に対する浄化率を測定する。

図11に示すように、本試験例2は比較試験例3に対してCO、THCのいずれの浄化温度も約30℃低下しており優れた性能を示す。これは、本試験例はセル壁12のSiC粒子4に均一に触媒が分散されているため、ウォッシュコートを通過する時間に対して、排気ガスがセル壁12内を通過する時間は明らかに長く、それだけPtの活性点にCO、THCが吸着する機会が増したためと考えられる。別の見方をすれば、SiC粒子4に均一に触媒が分散されているため、触媒コート層2に対する排気ガスの接触面積を大きくすることができる。よって、排気ガス中のCOやHCの酸化を促進することができる。

なお、本発明の実施形態は以下のように変更してもよい。

- ・ 触媒担持フィルタ10を構成するセラミック材料は、必ずしも実施形態のような多孔質体でなくてもよく、又、ハニカム構造物でなくてもよい。すなわち、セラミック繊維の網目状集合物やセラミックフォームなどを、フィルタ構成材料として選択することが可能である。

- ・ 触媒担持フィルタ10を構成するセラミック材料は、必ずしも実施形態のような炭化珪素に限定されず、例えば窒化珪素、コーディエライト、サイアロン等を選択することも可能である。

- ・ 触媒担持フィルタ10を構成する多孔質セラミック材料の表面には、触媒が担持されていなくてもよい。

以上詳述したように、本発明によれば、排気ガスの圧力損失が小さく、機械的強度が向上された触媒担持フィルタが提供される。又、本発明によれば、排気ガス中に含まれるパーティキュレートの捕集効率が高められた触媒担持フィルタが提供される。

請求の範囲

1. 排気ガスを浄化する触媒担持フィルタにおいて、平均気孔径が10～250 μm であり、かつ気孔率が40～80%であるセラミック担体の粒子上に、触媒コート層を形成したことを特徴とする触媒担持フィルタ。

2. 排気ガスを浄化する触媒担持フィルタにおいて、平均気孔径が10～250 μm であり、かつ気孔率が40～70%であるセラミック担体の粒子上に、触媒、助触媒及びサポート材からなる触媒コート層を形成したことを特徴とする触媒担持フィルタ。

3. 前記触媒は、貴金属元素、元素周期表VI a 族の元素、及び元素周期表VIII 族の元素の中から選ばれる元素を含むことを特徴とする請求項1又は2に記載の触媒担持フィルタ。

4. 前記助触媒は、セリウム (Ce)、ランタン (La)、バリウム (Ba) 及びカルシウム (Ca) の中から選ばれる少なくとも1つの単体又は化合物からなることを特徴とする請求項1～3のうちいずれかに記載の触媒担持フィルタ。

5. 前記サポート材は、アルミナ、ジルコニア、チタニア及びシリカの中から選ばれる少なくとも1つを含むことを特徴とする請求項1～4のうちいずれかに記載の触媒担持フィルタ。

6. 前記セラミック担体は、炭化珪素、窒化珪素、コーディエライト、ムライト、サイアロン、シリカ及びリン酸ジルコニウムのいずれかであることを特徴とする請求項1～5のうちいずれかに触媒担持フィルタ。

7. 前記セラミック担体は、セル壁により区画されている複数の貫通孔を有す

るハニカム構造であることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のうちいずれかに触媒担持フィルタ。

8. 前記セラミック担体は、その両端部が封止体によって市松模様交互に目封止されていることを特徴とする請求項 7 に記載の触媒担持フィルタ。

9. 前記平均気孔径は水銀圧入法によって測定され、前記気孔径を常用対数で表した場合の気孔径分布の標準偏差が 0.40 以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の触媒担持フィルタ。

10. 前記平均気孔径は水銀圧入法によって測定され、前記気孔径を常用対数で表した場合の気孔径分布の標準偏差が 0.20 以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の触媒担持フィルタ。

11. 前記平均気孔径は、10 ～ 100 μm に設定されるとともに、セラミック担体の気孔率は 50 ～ 80 % に設定されていることを特徴とする請求項 1 に記載の触媒担持フィルタ。

12. 前記触媒は、セリウム (Ce)、銅 (Cu)、バナジウム (V)、鉄 (Fe)、金 (Au)、銀 (Ag)、白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、ロジウム (Rh)、ニッケル (Ni)、コバルト (Co)、モリブデン (Mo)、タングステン (W) の中から選ばれる元素を含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の触媒担持フィルタ。

13. 前記セラミック担体は、その両端部が封止体によって市松模様交互に目封止され、その目封止される位置はセラミック担体の一端と他端で異なっていることを特徴とする請求項 7 に記載の触媒担持フィルタ。

14. 内燃機関の排気経路に設けたケーシング内に、排気ガス中に含まれるパーティキュレートを除去するセラミック担体を備えた排気ガス浄化装置において、前記セラミック担体の平均気孔径を $10 \sim 250 \mu\text{m}$ に設定するとともに、気孔率を $40 \sim 70\%$ に設定し、同セラミック担体の粒子上に触媒、助触媒及びサポート材から構成される触媒コート層を形成したことを特徴とする排気ガス浄化装置。

15. 気孔径分布の標準偏差（SD1）が 0.20 以下であることを特徴とする請求項8に記載の排気ガス浄化装置。

1/17

Fig.1 (a)

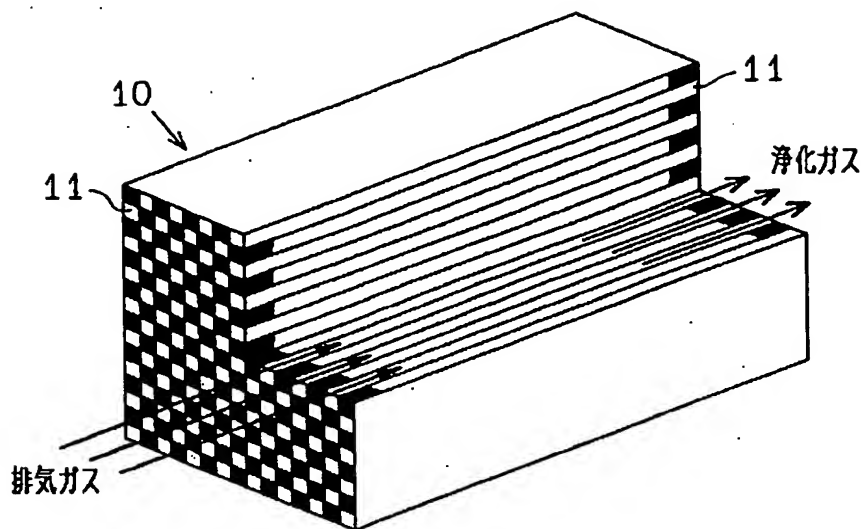


Fig.1 (b)

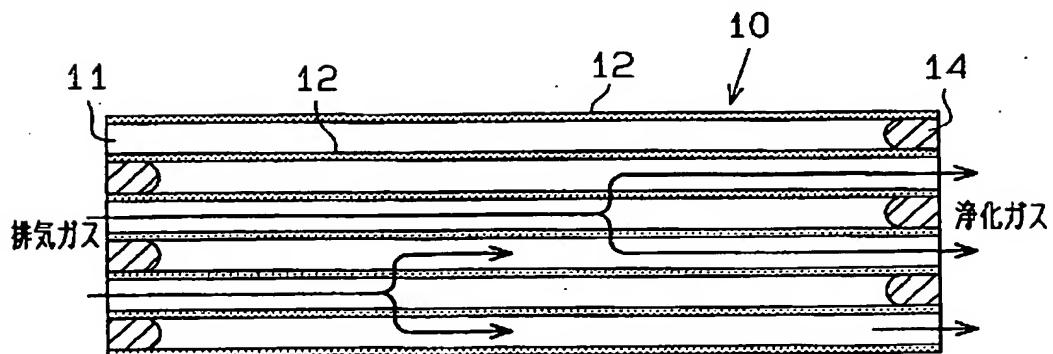
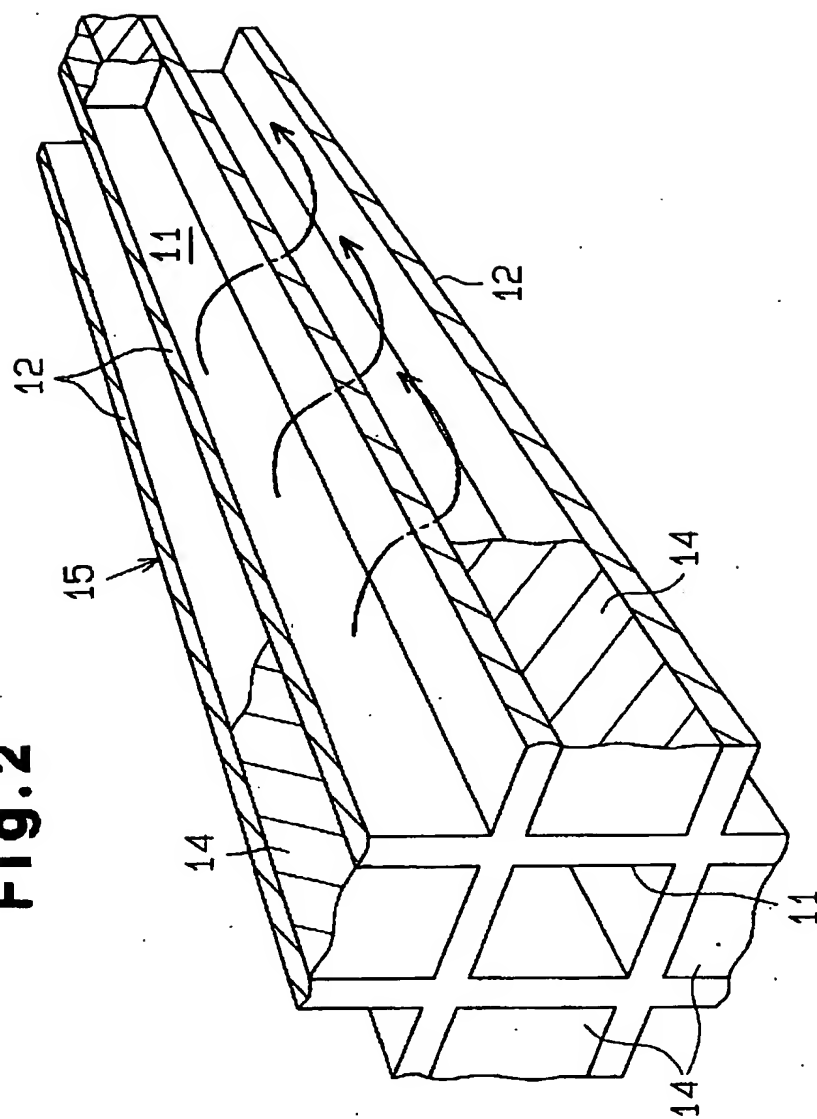
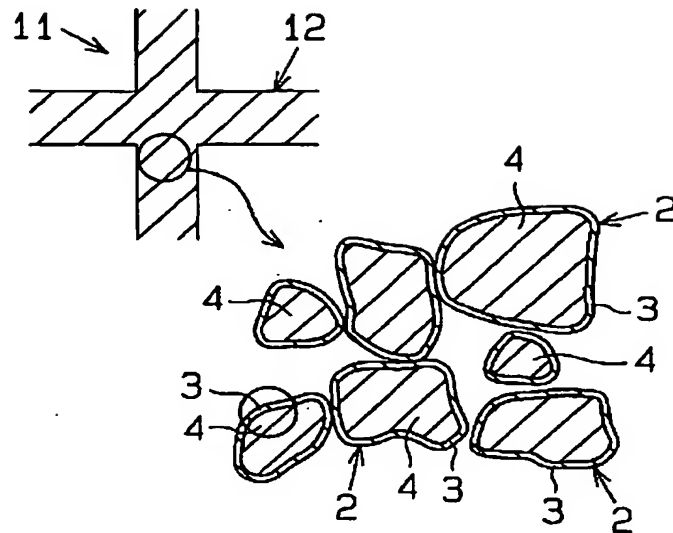
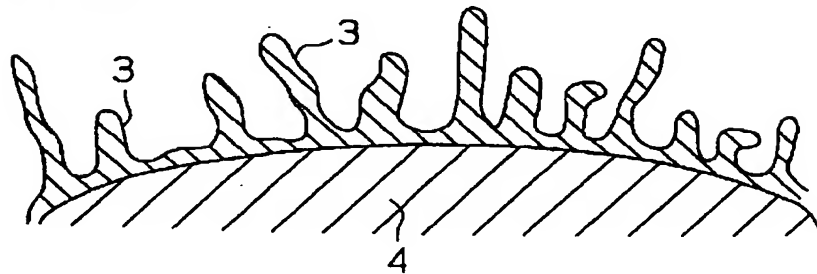
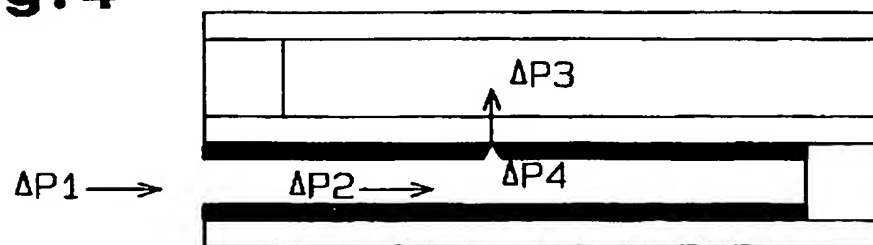


Fig. 2



3/17

Fig.3(a)**Fig.3(b)****Fig.4**

$$\Delta P = \Delta P1 + \Delta P2 + \Delta P3 + \Delta P4 \quad (\text{式1})$$

$\Delta P1$: 通路の開口が狭くなることによる抵抗

$\Delta P2$: 細管を通るときの抵抗

$\Delta P3$: 壁を通り抜けるときの抵抗

$\Delta P4$: 堆積したPMを通り抜けるときの抵抗

4/17

Fig.5(a)

<<100℃30h>>



(薄膜なし)

Fig.5(b)



本実施形態 (薄膜有り)

5/17

Fig.6(a)

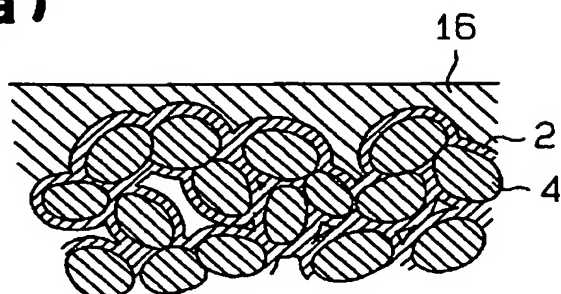


Fig.6(b)

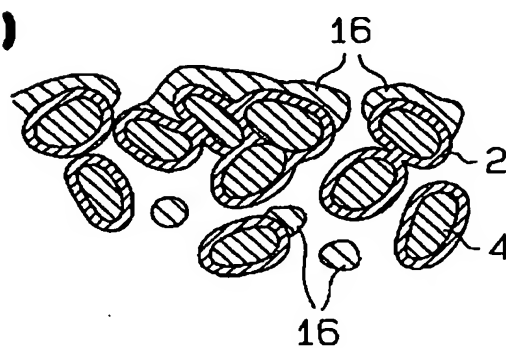
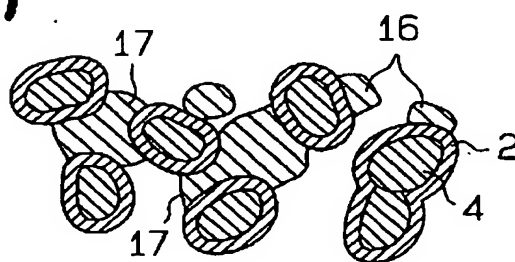


Fig.6(c)



6/17

Fig. 6 (d)

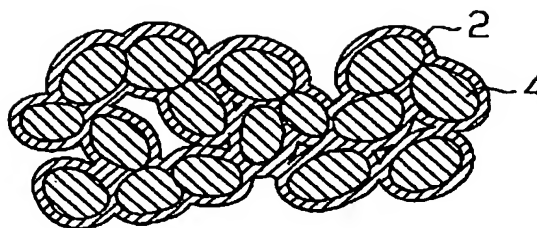


Fig. 6 (e)

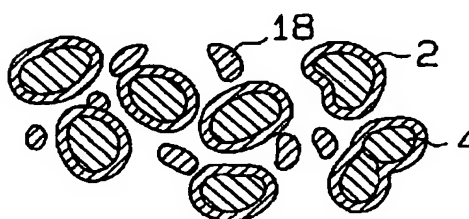


Fig. 6 (f)

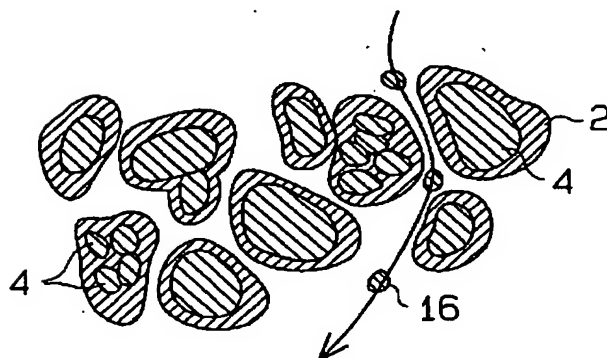
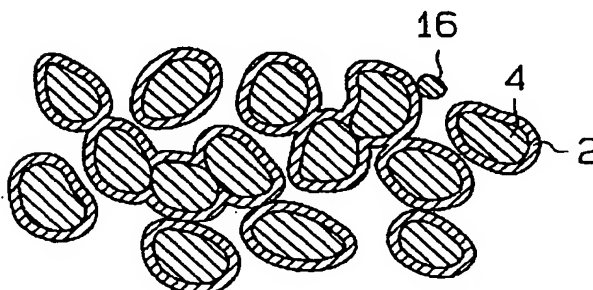
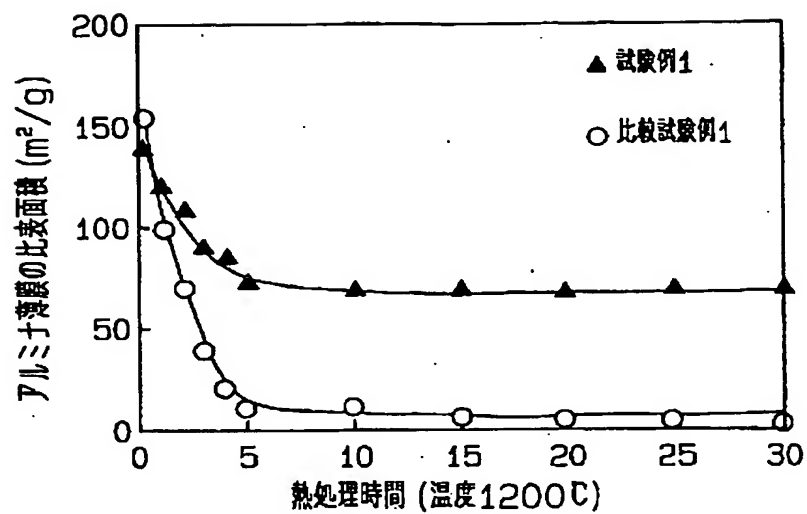
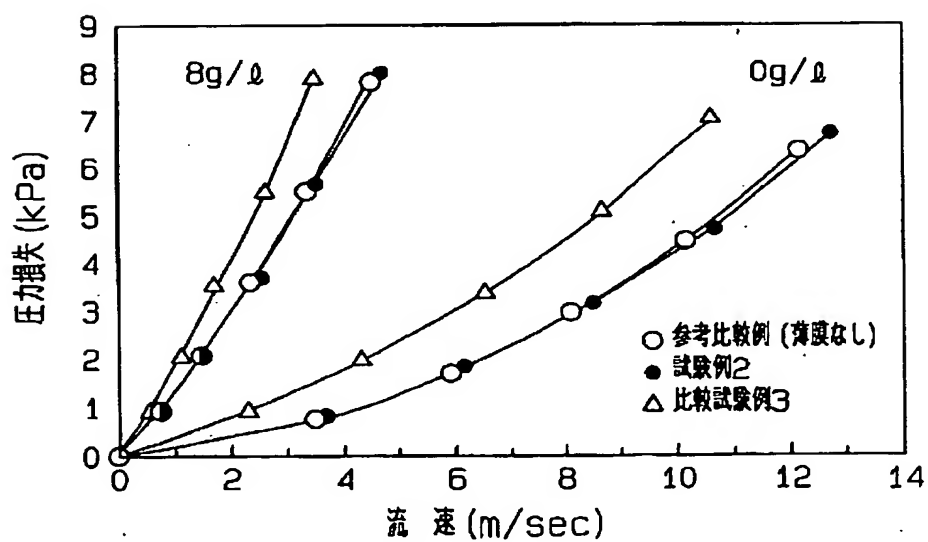


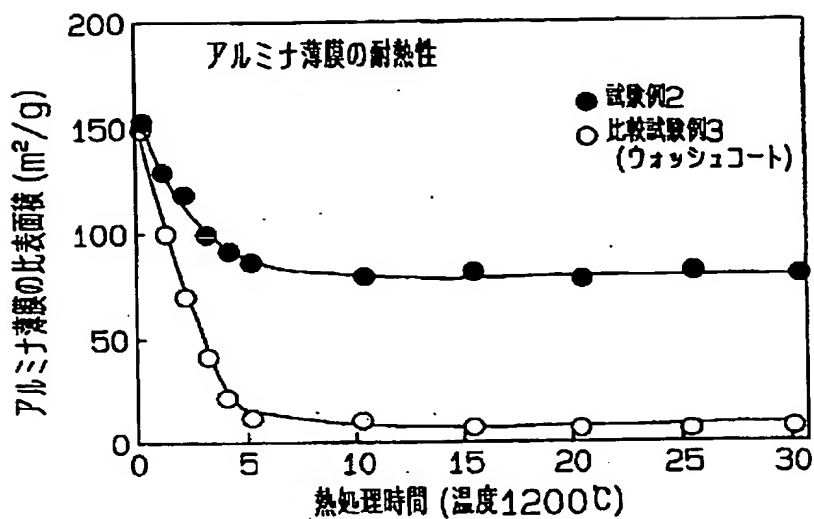
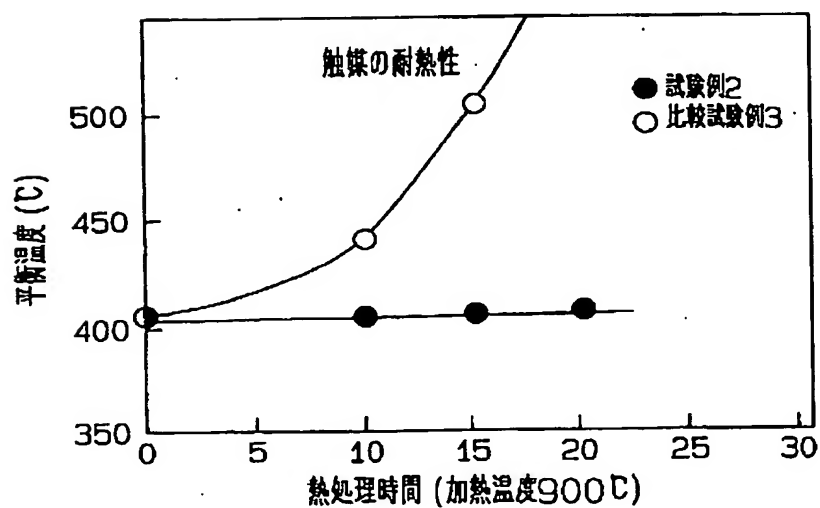
Fig. 6 (g)



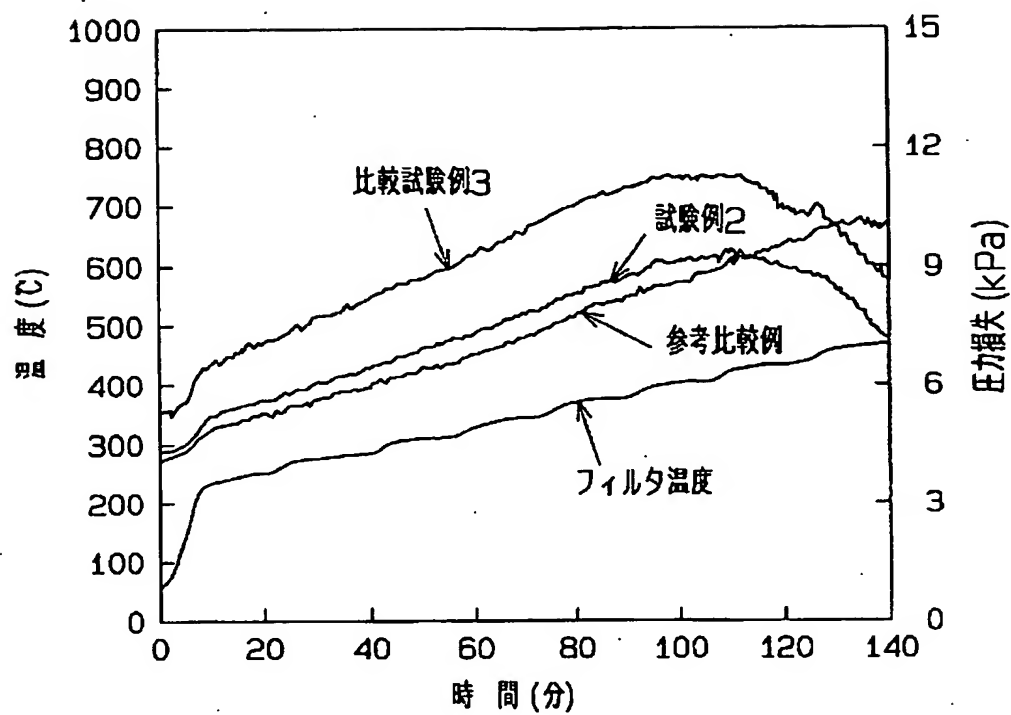
7/17

Fig.7**Fig.8**

8/17

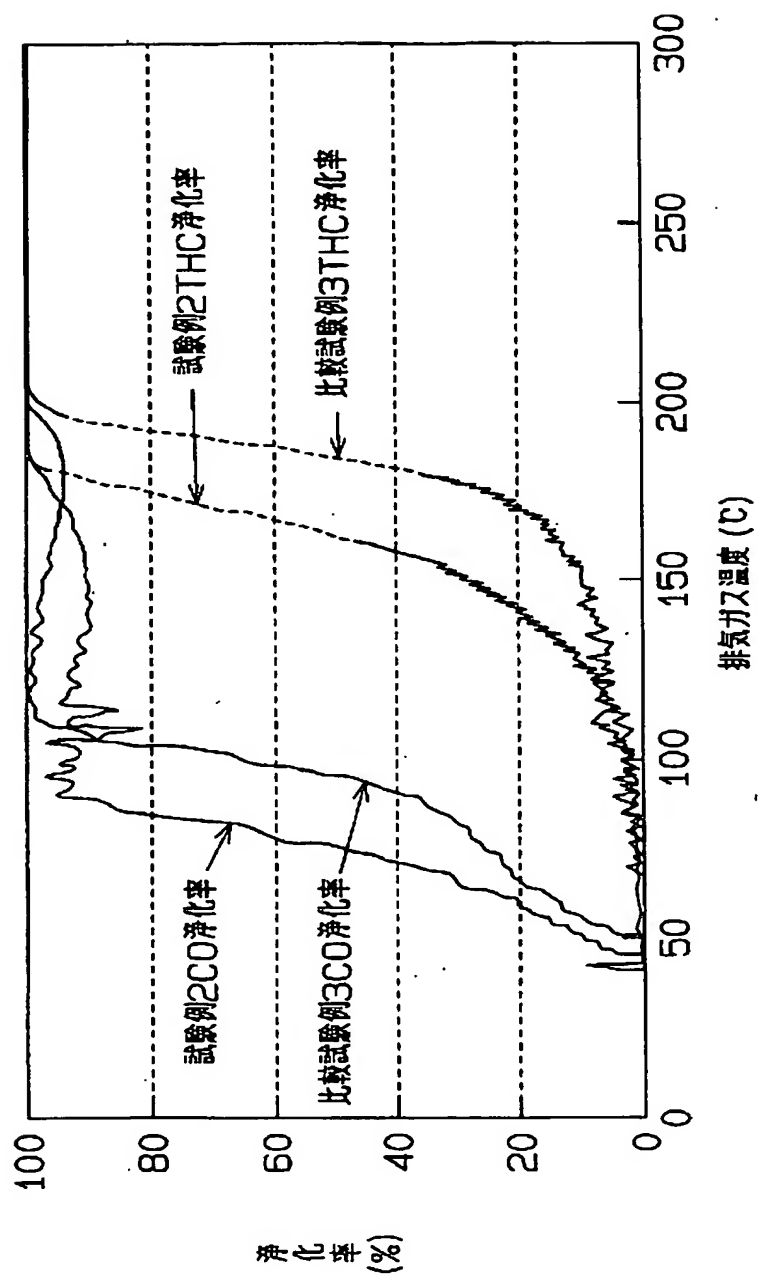
Fig. 9(a)**Fig. 9(b)**

9/17

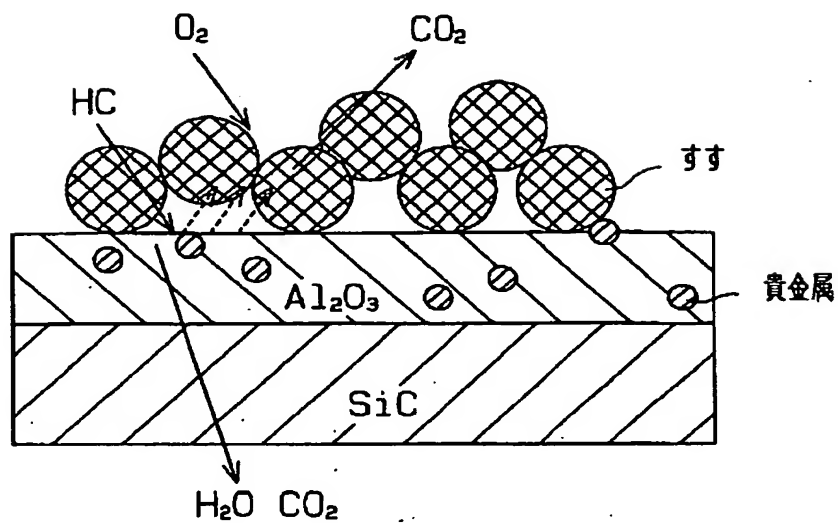
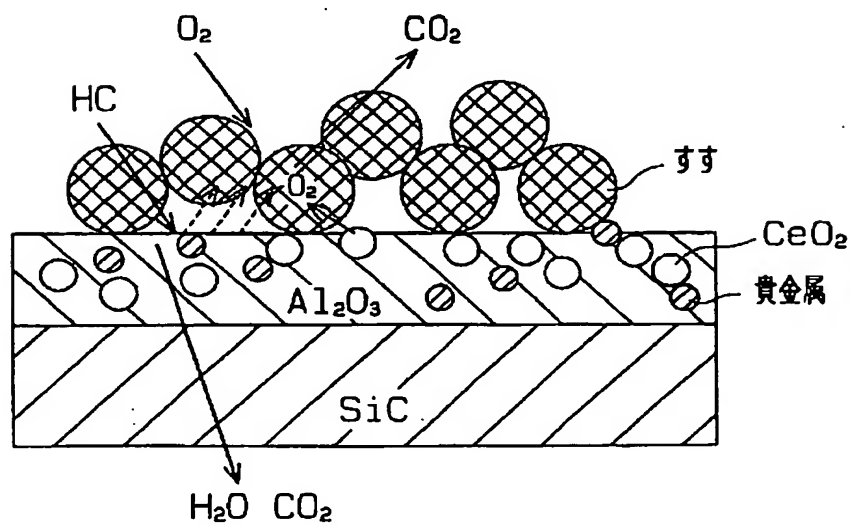
Fig.10

10/17

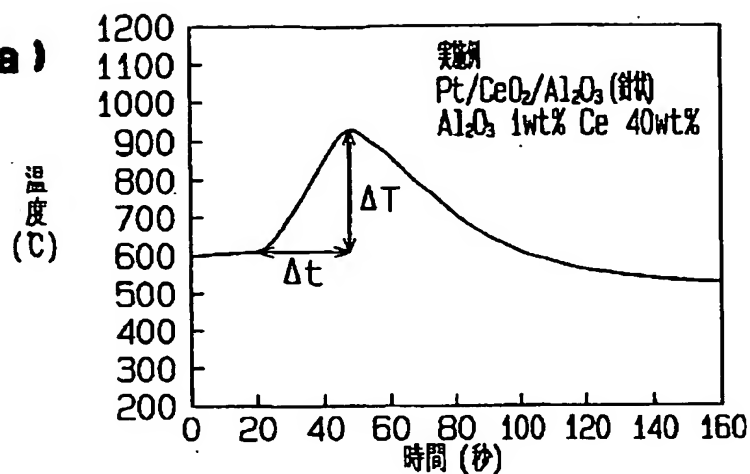
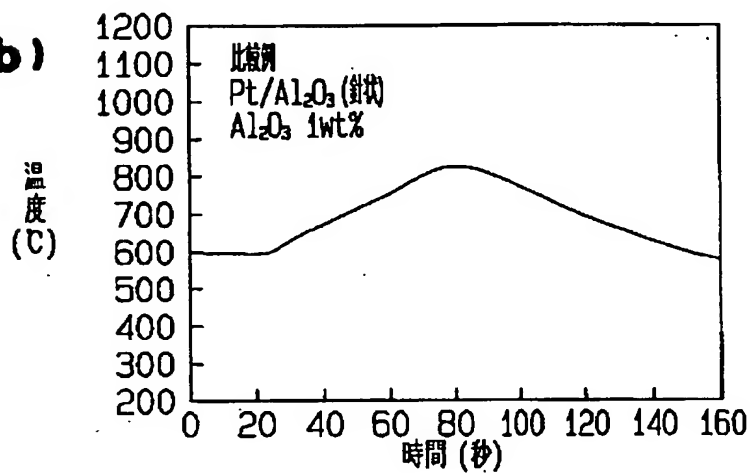
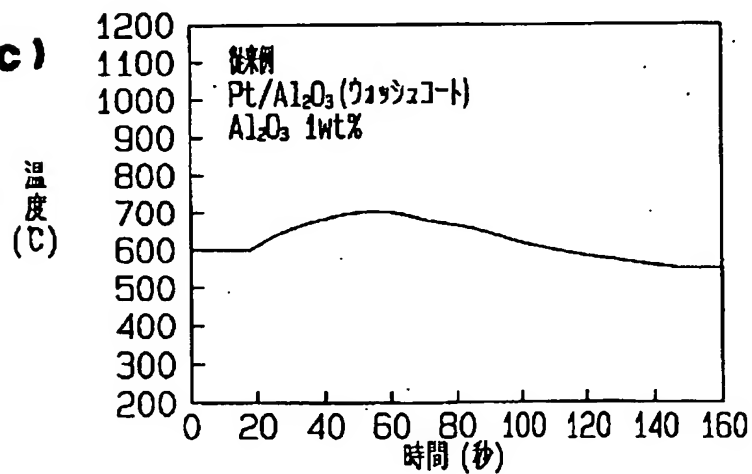
Fig.11



11/17

Fig.12(a)**Fig.12(b)**

12/17

Fig.13(a)**Fig.13(b)****Fig.13(c)**

13/17

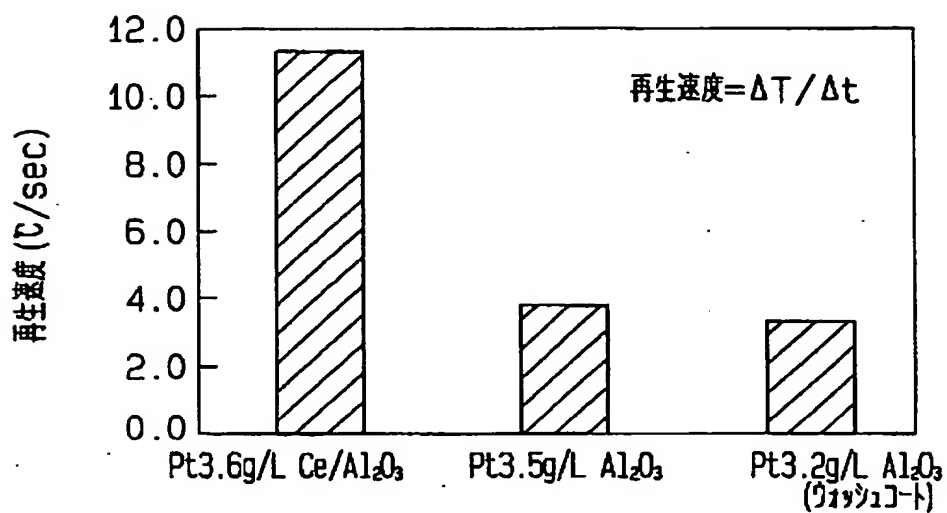
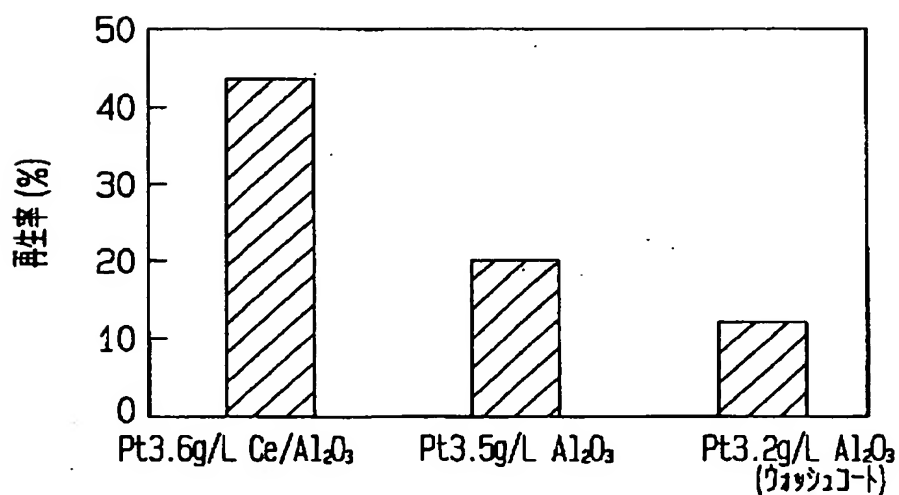
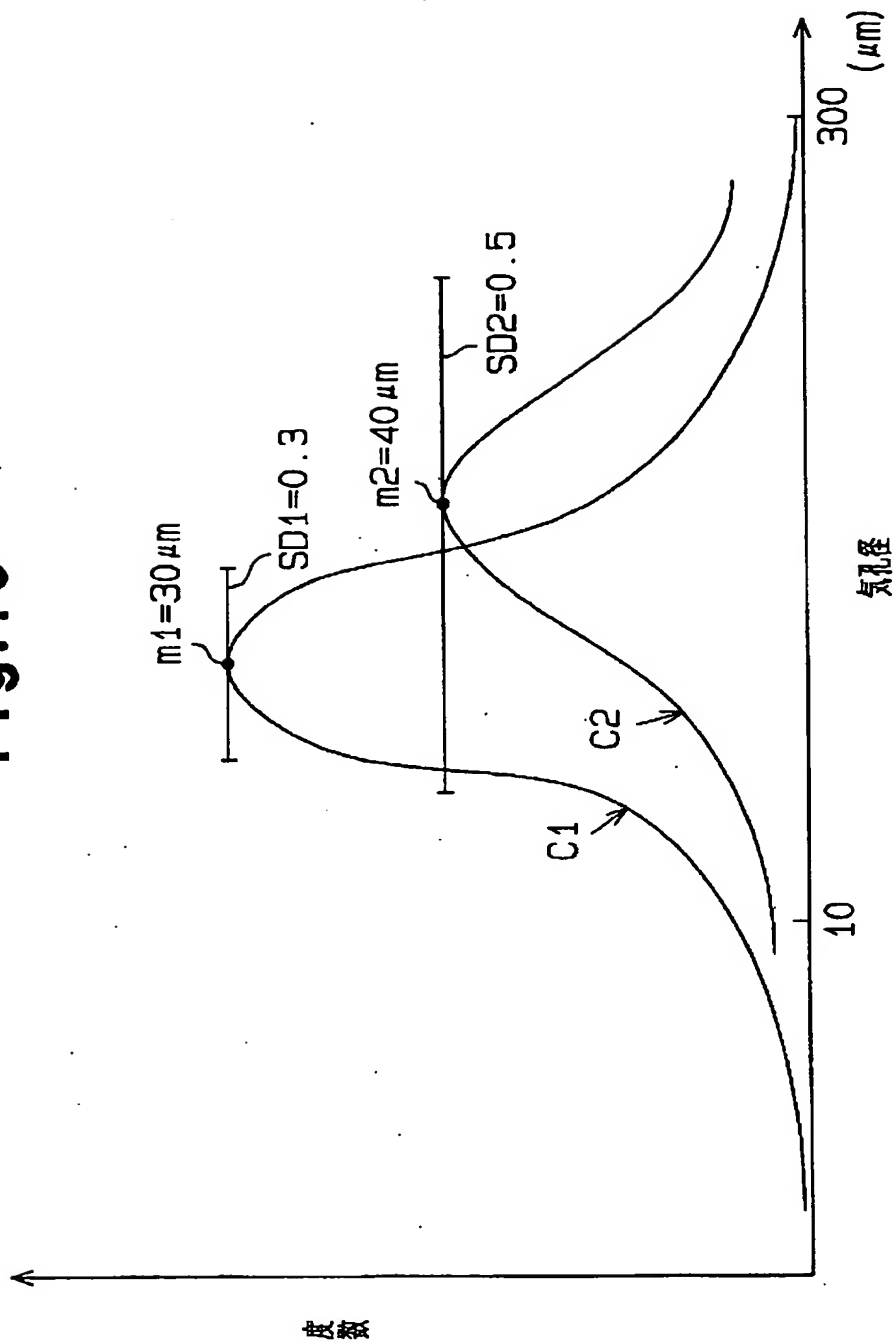
Fig.14**Fig.15**

Fig.16



15/17

Fig.17(a)

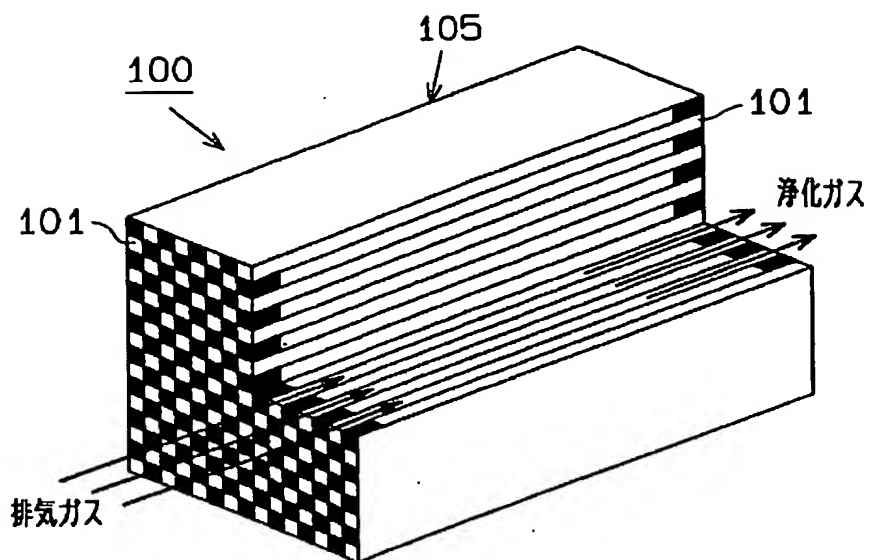
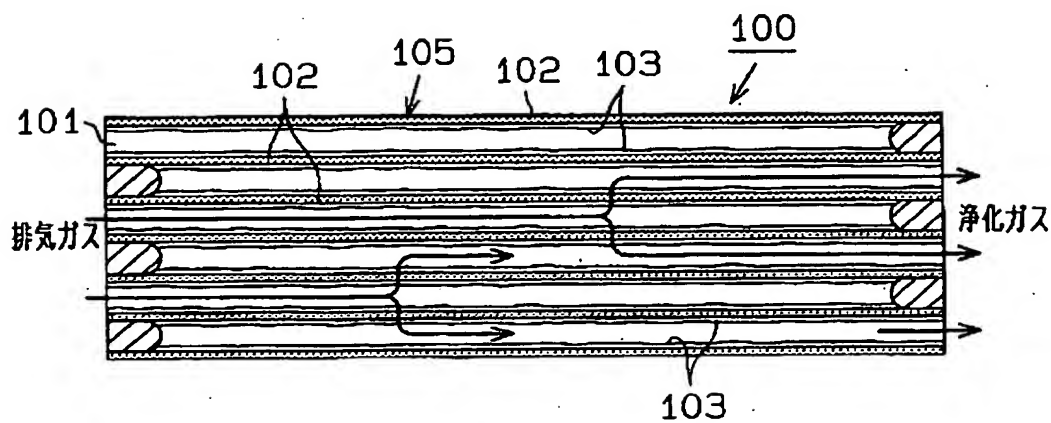


Fig.17(b)



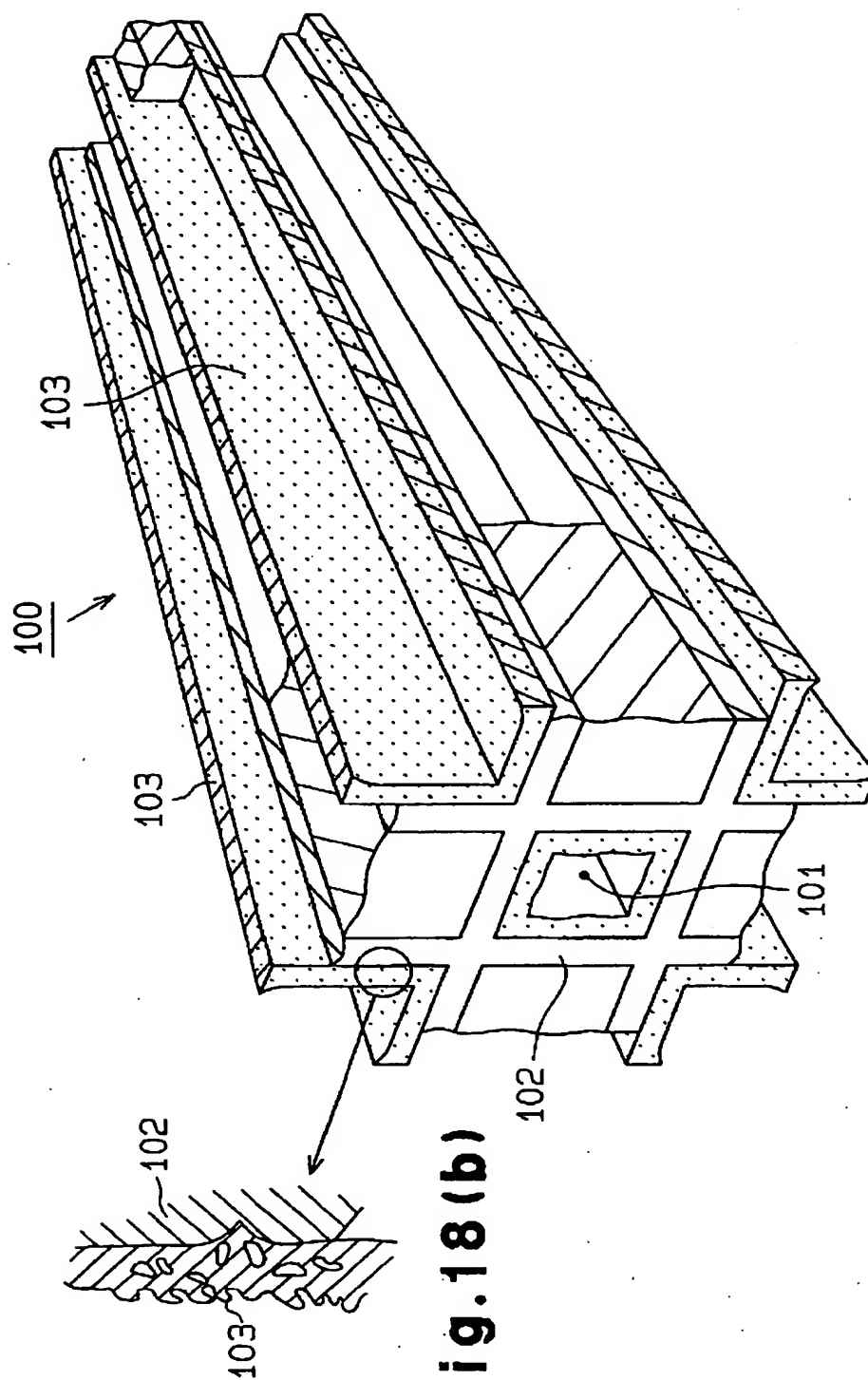


Fig. 18(b)

Fig. 18(a)

17/17

Fig.19(a)

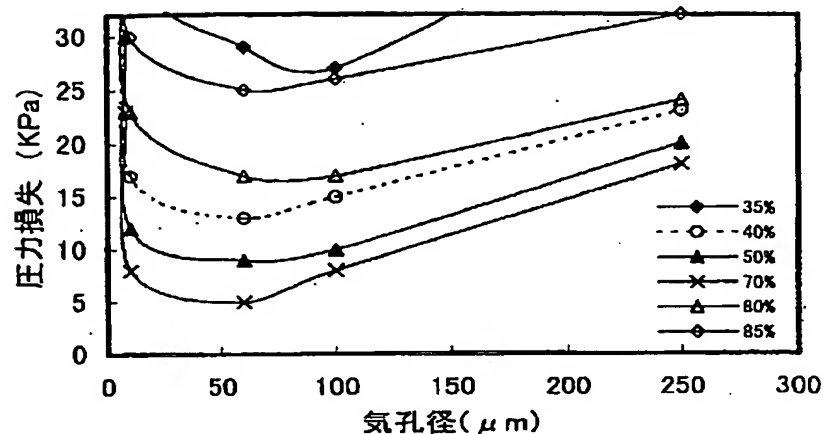


Fig.19(b)

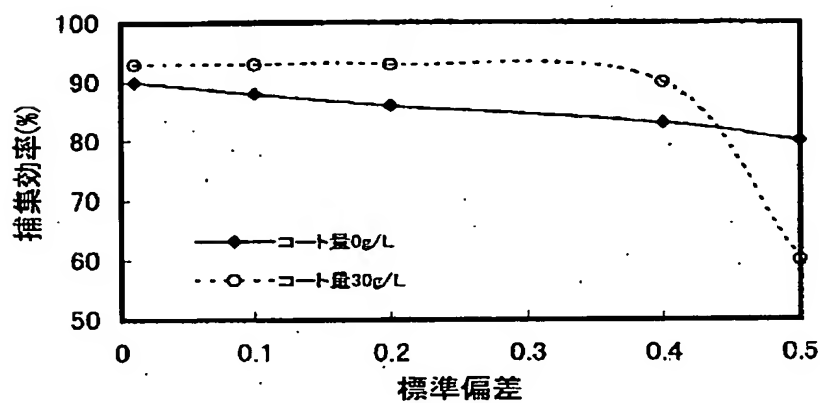
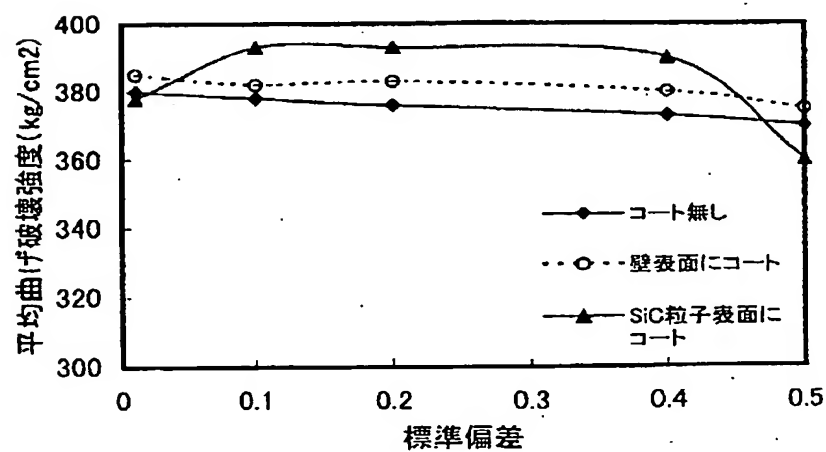


Fig.19(c)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/08649

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01D39/14, F01N3/02, B01J35/04, B01J23/42,
B01D53/94, B01D46/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01D39/14, F01N3/02, B01J35/04, B01J23/42,
B01D53/94, B01D46/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 1-297145 A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 30 November, 1989 (30.11.89), Claims; page 2, upper right column, line 1 to lower right column, line 20 (Family: none)	1-13
X	JP 9-158710 A (Nippon Soken Inc.), 17 June, 1997 (17.06.97), Claims; Par. Nos. [0007]-[0021] (Family: none)	1-15
X	JP 9-173866 A (Nippon Soken Inc.), 08 July, 1997 (08.07.97), Claims; Par. Nos. [0008]-[0018] (Family: none)	1-15
X	JP 9-220423 A (Nippon Soken Inc.), 26 August, 1997 (26.08.97) Claims; Par. Nos. [0009]-[0017] (Family: none)	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing
date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means
"P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 January, 2002 (11.01.02)

Date of mailing of the international search report
22 January, 2002 (22.01.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/08649

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 9-276708 A (Nippon Soken Inc.), 28 October, 1997 (28.10.97), Claims; Par. Nos. [0012]~[0021] (Family: none)	1~15
X	JP 10-99626 A (IBIDEN CO., LTD.), 21 April, 1998 (21.04.98), Claims; Par. Nos. [0018]~[0021] (Family: none)	1~15
A	EP 834343 A1 (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA CHUO KENKYUSHO) 08 April, 1998 (08.04.98), Full text & JP 10-156118	1~15
PX	JP 2001-199777 A (NGK INSULATORS, LTD.), 24 July, 2001 (24.07.01), Claims; Par. Nos. [0041]~[0049] (Family: none)	1~15
PX	JP 2001-187344 A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 10 July, 2001 (10.07.01), Claims; Par. Nos. [0058]~[0073] (Family: none)	1~15

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO1/08649

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. B01D39/14, F01N3/02, B01J35/04, B01J23/42,
B01D53/94, B01D46/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. B01D39/14, F01N3/02, B01J35/04, B01J23/42,
B01D53/94, B01D46/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2001年
日本国登録実用新案公報	1994-2001年
日本国実用新案登録公報	1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (DIALOG)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名、及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 1-297145 A (松下電器産業株式会社) 1989. 11.30 特許請求の範囲, 第2頁右上欄第1行~右下欄第20 行 (ファミリーなし)	1~13
X	J P 9-158710 A (株式会社日本自動車部品総合研究 所) 1997.06.17 特許請求の範囲, 段落【0007】~ 【0021】 (ファミリーなし)	1~15
X	J P 9-173866 A (株式会社日本自動車部品総合研究 所) 1997.07.08 特許請求の範囲, 段落【0008】~	1~15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11.01.02

国際調査報告の発送日

22.01.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

新居田 知生

4Q 8618

電話番号 03-3581-1101 内線 6424

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	【0018】 (ファミリーなし)	
X	JP 9-220423 A (株式会社日本自動車部品総合研究所) 1997. 08. 26 特許請求の範囲, 段落【0009】～【0017】 (ファミリーなし)	1～15
X	JP 9-276708 A (株式会社日本自動車部品総合研究所) 1997. 10. 28 特許請求の範囲, 段落【0012】～【0021】 (ファミリーなし)	1～15
X	JP 10-99626 A (イビデン株式会社) 1998. 04. 21 特許請求の範囲, 段落【0018】～【0021】 (ファミリーなし)	1～15
A	EP 834343 A1 (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA CHUO KENKYUSHO) 1998. 04. 08 全文 & JP 10-156118 A	1～15
PX	JP 2001-199777 A (日本碍子株式会社) 2001. 07. 24 特許請求の範囲, 段落【0041】～【0049】 (ファミリーなし)	1～15
PX	JP 2001-187344 A (松下電器産業株式会社) 2001. 07. 10 特許請求の範囲, 段落【0058】～【0073】 (ファミリーなし)	1～15

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.